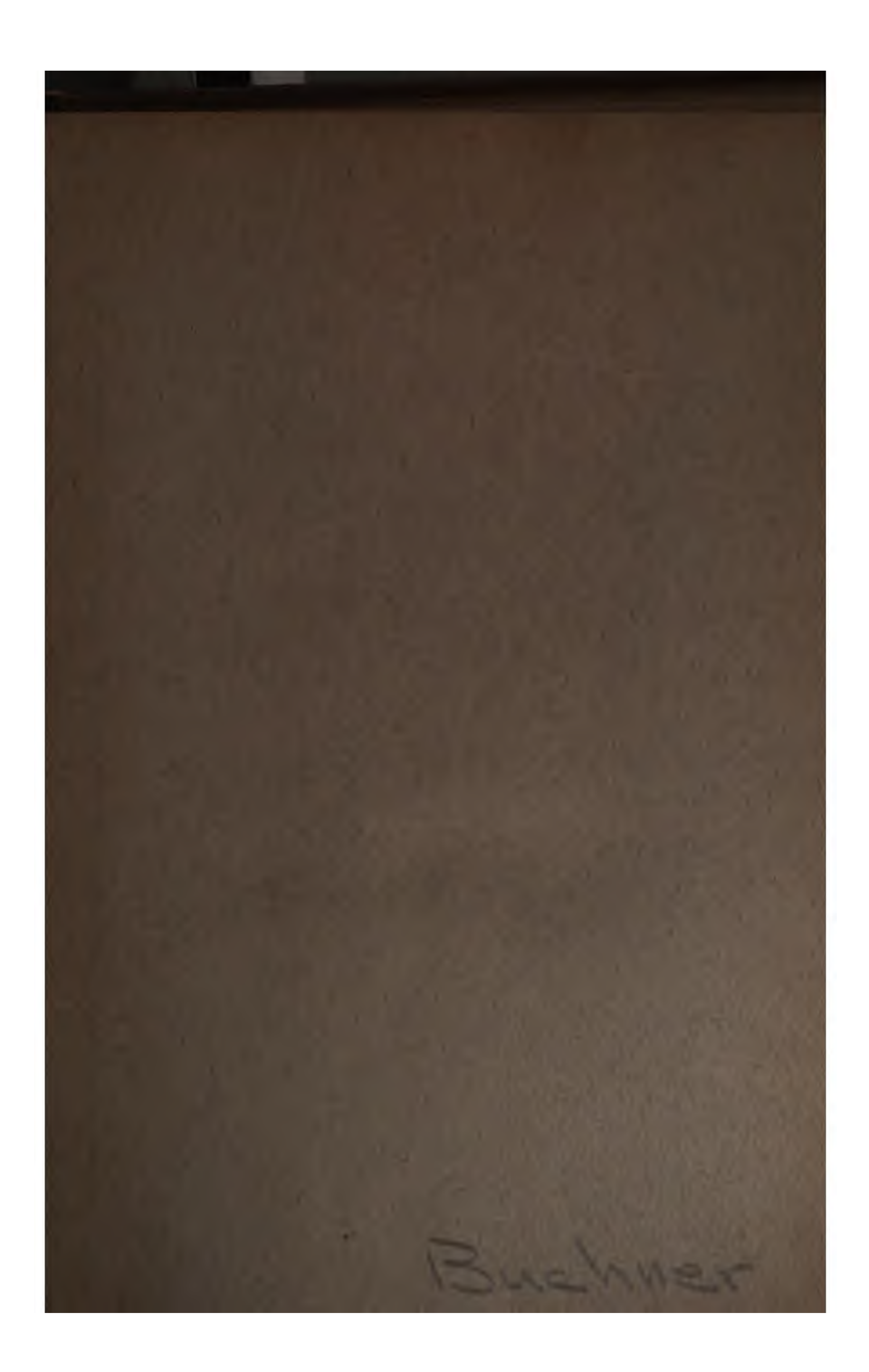





Buchner





Die Metallfärbung

und deren Ausführung

mit besonderer Berücksichtigung

der

chemischen Metallfärbung

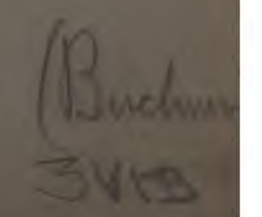
von

Georg Buchner,
selbständiger öffentlicher Chemiker München.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.



BERLIN W.
Verlag von M. KRAYN.
1901.





Die Metallfärbung

und deren Ausführung

mit besonderer Berücksichtigung

der

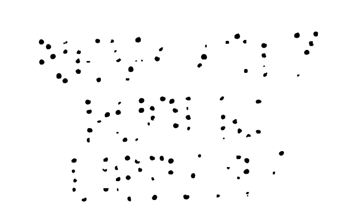
chemischen Metallfärbung

von

Georg Buchner,
selbständiger öffentlicher Chemiker München.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.





BERLIN W.
Verlag von M. KRAYN.
1901.

Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Vorwort zur ersten Auflage.

Dieses Buch bezweckt, den Gewerbsmann, sowie den Industriellen, welcher sich mit der „Metallfärbung“, insbesondere mit der „chemischen Metallfärbung“, zu befassen hat, in diesen Teil der Metalltechnik einzuführen und ihm mit verlässigen Angaben darüber an die Hand zu gehen.

Zu diesem Behufe sind hier alle bei der Metallfärbung in Betracht kommenden Verhältnisse, soviel als zweckdienlich, besprochen, sowie alle bisher bekannt gewordenen brauchbaren Methoden zur Ausführung der Metallfärbung aufgeführt, denen ich auch einige neue, von mir selbst ausgearbeitete und erprobte Färbungsverfahren beifügen konnte.

Die chemische Metallfärbung ist hier im weitesten Sinne des Wortes aufgefasst und jede auf chemischen Vorgängen beruhende Farbenänderung der Metalle inbegriffen, weshalb auch die leicht zu bewerkstelligenden Färbungen durch dünne Metallniederschläge, wie sie durch die sogenannten Eintauch-, Kontakt- oder Ansiedeverfahren erzeugt werden, aufgenommen wurden.

In dieser Hinsicht bildet dieses Buch gewissermassen eine Ergänzung zu dem im gleichen Verlage erschienenen Werke: „Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung“ von H. Steinach und G. Buchner.

Über die „mechanische Metallfärbung“, worunter ich alle durch Anstrich mit Bronzepulvern und dergleichen oder durch Bemalung erzeugten Metallfärbungen verstehe, sowie über die „galvanische Metallfärbung“, die sog. „Metallochromie“, habe ich das Wichtigste beigefügt.

Es ist meines Wissens bis jetzt noch nicht versucht worden, die gesamte Metallfärbung zusammenhängend als eigene Technik für sich allein zu behandeln, wie ich es im vorliegenden Buche zu thun unternommen habe. Man hat bisher die Metallfärbung mehr anhangsweise in den verschiedenen Werken über Metallotechnik, Galvanoplastik und Galvanostegie u. s. w. besprochen,

so dass es dem sich mit der Metallfärbung beschäftigenden Praktiker schwer war, aus der zahlreichen Litteratur das eben Passende und Zweckentsprechende herauszusuchen.

Mit vorliegendem Buche lege ich das grosse Material der Metallfärbung, gesichtet und übersichtlich geordnet, dem Praktiker vor, und wünsche ich auch lebhaft, damit einen Anstoss zu geben, dass der im Gewerbe und Kunstgewerbe bei uns bisher sehr nebensächlich behandelten Metallfärbung eine grössere Beachtung zugewendet werde. Die Metallfärbung ist eine eigene Technik, welche nicht, wie man meist glaubt, bei Bedarf von jedem ohne weitere Kenntnis und Ubung nach Vorschriften ausgeübt werden kann, sondern welche ebenso wie andere Zweige der Metalltechnik erlernt sein muss und zum Gelingen ein gewisses „Können" voraussetzt. Ich bin durch die Erfahrung zu der Überzeugung gelangt, dass es für die entsprechenden Fachschulen, Kunstgewerbeschulen etc. eine Notwendigkeit ist, ihren Schülern Gelegenheit zu geben, dass sie die Metallfärbung erlernen können; was meines Wissens bis jetzt nicht der Fall ist.

Somit übergebe ich diesen ersten Versuch, die Metallfärbung als selbständige Disziplin zu behandeln, den betreffenden Kreisen, und hoffe dadurch Anregung zur Beschäftigung und Nutzen bei der Arbeit mit diesem Zweige der Metalltechnik zu geben, welcher sehr viel zur Hebung des Metallkunstgewerbes beitragen kann. Denn in sehr vielen Fällen wird erst durch die sorgfältige, dem Zweck und dem Material entsprechende äussere Ausstattung ein Metallgegenstand zum wirklichen Kunstobjekte.

Georg Buchner.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Mit Genugthuung habe ich das allseitige Interesse und die Anerkennung wahrgenommen, das meinem Werkchen „Die Metallfärbung“ gleich beim Erscheinen zu Teil geworden ist. Noch mehr aber bin ich erfreut, dass der Hauptzweck meiner Arbeit, einen Anstoss zu geben, auf dass sich die beteiligten Kreise eingehender und sachgemässer mit dieser Disziplin befassten, erreicht wurde.

Es ist seit dem Erscheinen meiner Metallfärbung entschieden allenthalben diesem Arbeitsgebiete eine weitgehendere Berücksichtigung zu Teil geworden und viele Kräfte haben sich der Metallfärbung mit Fleiss und Erfolg zugewandt. Auch bildet die Metallfärbung bereits in Schulen einen besonderen Lehrgegenstand. Von Seite der chemischen Abteilung des bayerischen Gewerbemuseums werden die Gewerbetreibenden Bayerns durch entsprechende Vorträge und Demonstrationen über das Wesen und die Methoden der Metallfärbung aufgeklärt; ausserdem erteilt das genannte Institut auf dem Gebiete der Metallfärbung schon seit seinem Bestehen jedem Rat- und Hilfesuchenden schriftlich und mündlich unentgeltliche Auskunft; auch in der kgl. Fachschule für Metallindustrie zu Iserlohn findet sich unter den Lehrgegenständen „Die Metallfärbung“. Ich habe die „Metallfärbung“ einer kritischen Durchsicht unterzogen, Veraltetes ist entfernt, neue bewährte Verfahren sind eingefügt worden.

München, 1901.

Georg Buchner.



Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeiner Teil.

A. Färben der Metalle überhaupt.

Die Metallfärbung, ein Zweig der Metalldekorierung überhaupt, ist ein wichtiger Teil des Metallgewerbes im allgemeinen, des Metallkunstgewerbes im besonderen; deshalb von grosser Bedeutung, weil ein grosser Teil aller Metallerzeugnisse nicht mit metallisch-glänzender Oberfläche, sondern in abgetönten Farbennuancen, welche künstlerischen und ästhetischen Anforderungen besser genügen als erstere, von dem Konsumenten verlangt wird, somit die Verkäuflichkeit eines Metallgegenstandes sehr viel von dessen Färbung, in vielen Fällen sogar ganz davon abhängen kann.

Zweck der Metallfärbung ist teils die Verschönerung der ursprünglichen Metalloberfläche, des ursprünglich in der gleichmässig unansehnlichen Farbe des Kupfers, Zinks, Messings etc. glänzenden Metallgegenstandes, — wodurch viele Gegenstände aus Metall für manche Zwecke passender gemacht, das Material in gewissem Sinne veredelt werden kann, — teils das Bestreben, die Metalloberfläche vor Veränderungen infolge des Einflusses der Atmosphärilien, so der Luft, der Feuchtigkeit, der verschiedenen Gase u. s. w. zu schützen und somit diese Gegenstände beständig für unser Auge zu machen, indem man eben die im Laufe der Zeit von selbst, d. h. durch äussere Einflüsse erfolgenden Veränderungen gleich von vornherein künstlich in vollkommener Weise, besonders mittelst Zuhilfenahme chemischer Agentien bewirkt. Ausserdem lassen sich durch die Metallfärbung, besonders auch in ihrer Verbindung mit der Metallätzung, die schönsten ornamentalen und figürlichen Zeichnungen und damit höchst effektvolle, kunstgewerbliche Gegenstände herstellen.

Gegenstände der Metallfärbung sind daher vornehmlich die sog. unedlen Metalle, welche sich an der Luft oxydieren, d. h. mit Sauerstoff verbinden und sich mit dem Produkte der Oxydation, dem Oxyde, unter Verlust ihres glänzenden, metallischen

Ansehens bedecken. Besonders geeignet und benützt zur Metallfärbung sind das Kupfer und dessen Legierungen, als Messing, Bronze u. s. w., ferner Zink, Eisen und Zinn. Von den edlen Metallen wird öfters auch das Silber, weniger das Gold gefärbt; ersteres zur Abtönung des zu starken Glanzes, letzteres zur Nuancierung der Farbe. Manche Metalle, wie z. B. das Zink, — es sei nur an den Zinkguss erinnert — können überhaupt nur durch entsprechende Färbung, welche ihnen das Ansehen wertvollerer Metalle oder Legierungen giebt, für gewisse, z. B. kunstgewerbliche Zwecke Verwendung finden.

Das Färben der Metalle überhaupt kann geschehen entweder durch chemische Veränderung der Oberfläche oder durch einen Anstrich. Wir unterscheiden daher:

I. Die chemische Metallfärbung,

auch das „Färben oder Bronzieren der Metalle durch Beizen" genannt, wobei entweder:

1. die Metalloberfläche ganz oder teilweise mit einer äusserst dünnen, aber festhaftenden Schichte eines anderen Metalles versehen wird, so dass man diesen Vorgang lediglich als Färbung im Gegensatz zu einem kompakten Metallüberzug ansehen kann. Wir rechnen hierzu alle dünnen Metallüberzüge, welche durch sog. Eintauch-, Ansiede- oder Kontaktverfahren hervorgebracht werden, oder

2. die Metalloberfläche selbst chemisch verändert, d. h. die oberflächlich liegenden Metallteilchen in entsprechend gefärbte Verbindungen übergeführt werden, oder

3. eine sich in einer Flüssigkeit bildende farbige chemische Verbindung (Niederschlag) im Momente des Entstehens, durch Ansieden z. B. als dünne festhaftende Schichte auf der blanken Metalloberfläche abgelagert wird.

Geschieht diese Art der Metallfärbung unter Mitwirkung des galvanischen Stromes, so nennt man diese Metallfärbung auch Metallochromie oder galvanische Metallfärbung (auch Galvanochromie).

II. Die mechanische Metallfärbung,

bei welcher die Färbung der Metalloberfläche, durch einfache Bemalung, durch Anstriche, gefärbte Lacke, Firnisse, Auftragen von mit verschiedenen Flüssigkeiten resp. Bindemitteln versetzten Farbpulvern (Grünspan, grüne Erde, Graphit, Eisenoxyd u. s. w.)

oder Mischungen von solchen (Berlinerblau mit Chromgelb u. s. w.) oder Aufreiben von den verschieden gefärbten Bronzepulvern u. s. w. bewirkt wird.

Unter Metallfärbung im engeren Sinne des Wortes oder Metallfärbung kurzweg verstehen wir aber immer die erstere, die chemische Metallfärbung, im gewöhnlichen Leben auch das „Beizen" oder „Bronzieren auf chemischem Wege" der Metalle genannt, also die Metallfärbung, bei welcher durch gewisse chemische Vorgänge auf der Oberfläche der verschiedenen Metalle eine dauernde Farbenveränderung bewirkt wird, wobei also eine chemische Zersetzung des Beizmaterials, der Färbeflüssigkeit einerseits unter dem Einflusse der Metalloberfläche, eine farbige chemische Verbindung der oberflächlich liegenden Metallteilchen anderseits stattfindet.

Dieser chemischen Metallfärbung ist dieses Buch vorwiegend gewidmet, während wir die mechanische Metallfärbung am Schlusse nur kurz behandeln.

Was die **Geschichte der Metallfärbung** anbelangt, so ist dieselbe keine umfangreiche.

Die erste Lehrmeisterin der Metallfärbung, und zwar der chemischen, war jedenfalls die Natur, und das Material, auf welchem dieselbe stattfand, war das Kupfer oder die Bronze. Die natürliche Färbung, welche Gegenstände aus Kupfer oder Bronze annehmen, wenn sie längere Zeit der Einwirkung der Atmosphärilien, den Einwirkungen der Luft, Feuchtigkeit, Kohlensäure etc. ausgesetzt sind, ist jedenfalls die älteste und schönste, zugleich dauerhafteste Metallfärbung gewesen, dabei die natürlichste, dem Charakter des Metalles vollständig entsprechende. Es ist das die unter dem Namen „antike Patina" bekannte, auf der Bildung und dem Vorhandensein basischer Kupferkarbonate (basisch kohlensaurer Kupferoxyde), fälschlich auch „Grünspan" genannt, beruhende matte, graugrüne, mit braunen und schwärzlichen Nuancen untermischte Färbung, welche wir auf alten Bronzen, besonders Münzen, Medaillen etc., in vorzüglicher Schönheit sehen können.

Das war die erste Metallfärbung, und man bemühte sich frühzeitig, diese Färbung nachzuahmen, dieselbe künstlich, durch chemische Mittel und in kürzerer Zeit zu erzeugen. Bis Anfang dieses Jahrhunderts, bis ungefähr 1825—1828, existierte überhaupt eigentlich keine andere Behandlung der aus Kupfer oder

Kupferlegierungen, wie z. B. Bronze, gefertigten Gegenstände, als die antike Patina, das antike Grün.

Von dieser natürlichen Metallfärbung ausgehend, hat man den Namen „Patina" auch auf andere derartige Färbungen übertragen, so dass es vielfach gebräuchlich ist, die verschiedenen Metallfärbungen mit dem Namen Patina, das Erzeugen derselben mit dem Namen „Patinieren" auch „Bronzieren" zu bezeichnen. In dieser Zeit, also den ersten Dezennien dieses Jahrhunderts, traten dann die sogenannten „Florentiner Bronzenuancen" auf, welche hauptsächlich der Franzose Lafleur kultivierte, und welche heute hauptsächlich fast nur für Theekessel und Kaffeemaschinen angewendet werden. Es sind diese Farben rostbraune, durch Behandlung des Kupfers mit Eisenoxyd, Graphit und anderen oxydierenden Mitteln und nachheriges Abreiben mit Wachsmischungen oder Firnissen hergestellte Töne, die ziemlich haltbar sind und hauptsächlich aus Oxydationen des Kupfers, aus einem wechselnden Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd bestehen. Ähnliche Oxydationen kamen später sehr viel von England, weshalb diese Metallfärbung mehr unter dem Namen der „englischen Waren" bekannt ist. Gegen 1833 führte der Franzose Camus den sogenannten „abgerauchten Florentiner Ton" ein, der weicher und eleganter war, als der kupferrote Ton der ersten Florentiner Bronze. Zur gleichen Zeit machte es die Einführung des Zinkgusses in Deutschland auch notwendig, sich mit der Metallfärbung zu befassen. Von da an aber begann schon der spekulative Geist, neben der bis jetzt allein herrschenden „chemischen Metallfärbung" auch die sogen. „mechanische Metallfärbung" einzuführen, welche durch Anstriche u. s. w. bewirkt wird, wobei der feine Geschmack der Franzosen denselben sehr zu statten kam, und ihre Produkte, wenigstens was das Äussere betrifft, vor allen übrigen Ländern auszeichnete.

Die sogen. „grüne Kunstbronze" war die erste der Modefärbungen; es sind das — man kann diese Färbung auch heute noch überall sehen — zart berggrüne Überzüge, die teilweise oder ganz durch Auftragen und Aufstäuben von grünen Farben und Bronzepulvern auf die mit Firnis überzogene Figur hergestellt werden, wobei das im Firnis enthaltene Lavendelöl den Gegenständen noch einen speziell aristokratischen Geruch verleiht.

Der erste, der diese Bronzen anfertigte, war ein Arbeiter der Fabrik von Denière, Namens Masselotte, und hatte derselbe damit viel Erfolg; er variierte die Kombination des ursprüng-

lich grünen Farbentons und der Bronzeaufhöhung in verschiedener Weise. Ausser den gelben Aufhöhungen auf grünen Tönen machte er schwarze Grundtöne mit roter Bronzierung und Firnisbedeckung u. s. w.

Da der Handel immer neue Ideen verlangte, wurde auch diese letzte Art der Oberflächenbehandlung abgeändert, dadurch, dass man über die gefirniste rote Bronzierung noch eine sehr fein verteilte grünliche Bestäubung legte und dadurch Schillereffekte hervorrief, die aber oft ins Geschmacklose ausarteten.

Eisenfarbige Bronzierungen durch Zinnstaub auf schwarzgrauem Grunde hervorgerufen, rote Bronzierungen mit Wachs auf braunem Grunde aufgeschmolzen und verteilt, sind weitere Ausbildungen dieser Idee, Beiz- und Patinierungs-Arbeiten auf Kupfer- oder Bronzeflächen mit Staubbronzierung und Firnis zu vereinigen.

Später kam Lemoine und arbeitete meist nur für Künstler und Kunstkenner, indem er eine dunkelfarbige Bronze herstellte. Diesem folgten dann auch noch andere, wie Crozatier, Barbedienne etc., welche durch die Schönheit ihrer Produkte noch heute hervorragen, deren Methode teils auf rein chemischer, teils aber auch auf mechanischer, sehr oft auch auf gleichzeitiger Anwendung beider Metallfärbungen beruht.

Die zuerst speziell für Kupfer und Bronze angewandte chemische Metallfärbung wurde dann innerhalb der letzten 30 bis 50 Jahre auch auf den Zinkguss, Messingguss, dann noch auf das Gusseisen übertragen und so der Kreis der Metallfärbung — dank den Bemühungen auch namhafter deutscher Chemiker, die sich mit der Metallfärbung befassten — ich nenne nur Böttger, Elsner, Kayser, Lüdersdorf, Stölzl u. a. — erweitert. Wenn heute auch überall ganz hübsche Metallfärbungen auf chemischem Wege erzeugt werden, wozu es an Vorschriften und Rezepten nicht gerade fehlt, so sind doch heute noch die Meister in der Metallfärbung die Franzosen, denen die Wiener und Japanesen sehr nahe kommen; letztere allerdings in einer andern, ich möchte sagen, solideren Art, und verstehen es diese besonders, mannigfache Legierungen dazu zu verwenden und denselben durch chemische Metallfärbung besonders feine Töne zu geben.

Es waren auf der Kunstgewerbe-Ausstellung in München 1888 auch von deutschen Fabrikanten sehr hübsche Metallfärbungen an Büsten und Statuen zu sehen; davon waren aber die wenigsten rein chemische Metallfärbungen in dem eingangs

erörterten Sinne, sondern es herrschten da — wenn auch sehr gelungen — die Anstriche mit Bronzepulvern, Gemengen aus Kupferbronze und Graphit etc. vor.

Es drängt sich uns unwillkürlich die Frage auf, warum denn gerade die Franzosen hauptsächlich und auch die Japanesen, einen besonderen Vorzug in der Kunst der Metallfärbung besitzen sollen? Im allgemeinen ist doch ihre Handfertigkeit, ihr Fleiss, sind ihre chemischen Kenntnisse keine grösseren, als die unseren. Sie bedienen sich auch zur Metallfärbung nicht, wie man eben glauben könnte, geheimnisvoller, uns unbekannter Mittel, was aus der Untersuchung der von dort kommenden Präparate hervorgeht.

Aber diese Industriellen widmen sich mit grösserer Hingebung, mit grösserem Interesse der Metallfärbung und behandeln dieselbe nicht — wie es bei uns geschieht — als Nebensache. Sie wissen, dass von der Metallfärbung viel, oft alles abhängt, und haben überhaupt den Vorzug, schon sehr früh eingesehen zu haben, dass ein Ding nicht allein gut und solid gearbeitet sein, sondern dass es sich auch äusserlich schön präsentieren muss.*

Die Färbung eines Gegenstandes ist ihnen nicht Nebensache, sondern Hauptsache, sie können die Metallfärbung auch erlernen und befassen sich eingehend damit. Deshalb sind sie in dieser Beziehung voran, deshalb sind sie tonangebend, und wir begnügen uns damit — und bemühen uns einige Jahre später, ihre Muster nachzuahmen, was, nebenbei gesagt, schwerer ist, als neue hübsche Farbentöne zu erzeugen.

Vielleicht ist es auch deshalb, weil in Frankreich der Kontakt der Wissenschaft mit der Praxis von jeher ein lebhafterer war, als bei uns Deutschen, und weil nur durch dieses Zusammengehen, dieses Zusammenwirken, gerade in der Kunst der Metallfärbung Erspriessliches geleistet werden kann.

Es mangelt zwar nicht, wie man vielleicht glauben möchte, an Vorschriften zur Metallfärbung; ja es sind im Gegenteil nicht leicht für eine bestimmte Technik so viele Vorschriften und Rezepte im Umlauf und in Büchern zusammengestellt, als gerade für die Metallfärbung, und werden alle Jahre ein Dutzend neue Verfahren bekannt gegeben und mit verschiedenem Erfolge benützt.

Aber gerade das „Vorherrschen des Rezeptes“, der Schablone, ist hier von grossem Schaden, hier gerade, wo, wie nicht leicht für etwas anderes der Satz gilt: „Eines schickt sich nicht für alle.“ Dafür fehlt aber das Prinzip, die eingehende

Kenntnis, ich möchte sagen, das richtige Verständnis. Die chemische Metallfärbung ist keine so leichte Sache, als man gewöhnlich glaubt. Es gehört dazu ein gewisses technisches Können und auch ein ganz bestimmtes chemisches Wissen. Eine Kenntnis der bei den einzelnen Färbungen sich vollziehenden Vorgänge, der chemischen Prozesse im allgemeinen ist dabei absolut notwendig, um die Bedingungen der Färbungen verstehen zu können, um sich über den in Frage stehenden Vorgang der Färbung klar zu sein.

Es gehört dazu eine genaue Kenntnis des Materials, der Art des Materials, der Legierung, welche gefärbt werden soll, wonach sich natürlich die Art der Behandlung zu richten hat; desgleichen ist unbedingt notwendig eine genaue Kenntnis des Färbeverfahrens, Art der Handhabung der Lösungen, dann Kenntnis, wie diese Lösungen beschaffen sein müssen und wie sie nicht sein sollen. Es gehen zum Beispiel viele an und für sich ganz gute Vorschriften deshalb nicht, weil die Art der Herstellung der Lösung nicht genau angegeben ist.

Oft ist eine gewisse Sättigung notwendig, oft muss freie Säure, in manchen Fällen darf keine solche vorhanden sein. So hängt das Gelingen einer Färbung oft von kleinen geringfügigen Umständen ab, liegt oft an den Chemikalien, an deren Verunreinigung etc. Sollen also haltbare, festhaltende und schöne Färbungen auf Metallen erzeugt werden, so muss das mit Umsicht geschehen und mit einer gewissen Intelligenz von Seite des Arbeiters. Hinzaubern lässt sich eine Metallfärbung nie, man muss auch Zeit darauf verwenden. Man sollte also bei uns die Metallfärbung nicht so stiefmütterlich behandeln, denn sie ist wichtig genug, dass sie richtig behandelt werde. Findet sich in einer Metallwarenfabrik alles oft auf das Zweckmässigste eingerichtet — für die Metallfärbung ist ein Topf mit Schwefelleber gerade gut genug. Neben einer gewissen Kenntnis und Erfahrung ist hier technisches Können und Handfertigkeit unerlässlich; ein ungeschickter Arbeiter, der nur mit den Händen, ohne Kopf arbeitet, der glaubt, Gegenstände nur in eine Flüssigkeit beliebig tauchen zu dürfen, um sie dann fertig herauszunehmen, wird nie eine Metallfärbung richtig ausführen können.

Mit Unverstand gelingt eben nichts, auch nicht bei der Metallfärbung, und der richtige Fabrikant wird gerade dazu die rechten, intelligenten Leute zu finden wissen. Darauf beruht, meiner Ansicht nach, hauptsächlich der Vorteil, den die Franzosen

besitzen, auf sonst weiter nichts, dass sie darauf eine verständnisvolle Sorgfalt verwenden und nicht glauben: „dazu sei irgend etwas gut genug".

Jede chemische Metallfärbung beruht auf einem chemischen Prozesse, der richtig eingeleitet, beobachtet, weitergeführt und zur richtigen Zeit unterbrochen werden muss. Ausserdem gehört neben einiger chemischer Einsicht auch eine gewisse mechanische Fertigkeit dazu, wodurch Metallfärbungen erst oft ihre Schönheit erhalten. Durch richtiges Bürsten, Polieren lassen sich die auf chemischem Wege erzeugten Farbentöne oft sehr günstig verändern; durch derartige Bearbeitung können verschiedene Stellen, z. B. bei einem faltigen Gewand, die Tiefen und Erhöhungen oft auf leichte Weise modifiziert werden.

Ich möchte ein Beispiel — und ich könnte mehrere erzählen — anführen, wie bei uns in vielen Fällen in Bezug auf die Metallfärbung gearbeitet wird; ich thue dies deshalb, weil mir daran liegt, ein richtiges Verständnis für diese Sache zu verbreiten.

Ein Handwerksmann, ein Meister, sagen wir ein Gelbgiesser oder dergleichen, bekommt den Auftrag, in einer gewissen Zeit einige hundert Gegenstände — sagen wir Medaillen — herzustellen und dieselben entsprechend nach einem Muster zu färben. Man möchte nun glauben, dass der Meister sich vor allem neben der Herstellung der Form, des Gusses, damit beschäftigt, die richtige Metallfärbung mit Sorgfalt herauszubekommen, um etwas besonders Schönes zu liefern; man möchte glauben, dass von Anfang an sich der Betreffende mit der Metallfärbung vertraut macht. Dem ist aber nicht so; die Sache geht meist vor sich, wie folgt (da ja die Metallfärbung als Nebensache betrachtet wird): Die Gegenstände werden hergestellt, vollständig vollendet, und der Meister freut sich der gelungenen Arbeit. Ich bemerke, dass unterdessen der Vorabend des Ablieferungstermines herangekommen ist.

„Jetzt geht's an's Färben!" sagt der Meister, denn das ist ihm ja die Nebensache. Er hat ein altes Buch, da sind Rezepte genug drin, — da kann es nicht fehlen. Er kauft Chemikalien u. s. w., die Färbung kann beginnen. Jetzt werden die Gegenstände ganz kohlrabenschwarz — sie wären auch so recht schön, meint der Meister, aber das Muster, das verflixte Muster ist halt braun, schön braun! Auf einmal kann's natürlich nicht gehen — nun es geht auch nicht auf zweimal, nicht auf öfter, es geht einfach

gar nicht. Unterdessen ist der Tag der Ablieferung schon da; . . . jetzt geh' ich zum Chemiker, sagt der Meister; da aber kommt er erst recht an. Erstens hat sich der betreffende Chemiker noch niemals mit der Metallfärbung befasst, und zweitens soll er in ein paar Augenblicken eine Arbeit leisten, wozu von anderer Seite, von der das Muster herrührt, monate- und jahrelange Versuche gemacht wurden; drittens soll auch die Metallfärbung gar nichts kosten, — aus blosser Gefälligkeit soll der Chemiker behilflich sein . . . Die Sache scheitert, der Meister ist geschädigt. — Hätte derselbe sich von Anfang an mit der Metallfärbung vertraut gemacht, sich mit einem Chemiker ins Benehmen gesetzt, so hätten mit Ruhe Versuche angestellt werden können, die Sache wäre gelungen und der Meister hätte Ehre aufgehoben.

Aus diesem Beispiel kann man verschiedenerlei ersehen:

1. dass man bei uns die Wichtigkeit und Bedeutung der Metallfärbung an und für sich unterschätzt;

2. dass man die Schwierigkeit der Ausführung unterschätzt und glaubt, die Metallfärbung, wenn man dieselbe braucht, sofort bewerkstelligen zu können auf Grund von in Büchern zusammengewürfelten Rezepten;

3. dass den Gewerbsleuten, meines Wissens wenigstens, keine Gelegenheit geboten ist, die Metallfärbung systematisch zu erlernen, oder überhaupt sich richtige Begriffe darüber anzueignen.

Es wäre auch gewiss keine undankbare Aufgabe, wenn grössere Firmen, welche für Metallfärbung eingerichtet sind, die Färbung von Metallgegenständen auch für die kleineren Gewerbsleute übernehmen würden.

Es ist aber von grösster Wichtigkeit und kann der angeregte Gegenstand allein nur gefördert werden, wenn der Metalltechniker weiss, oder sich Kenntnis erwerben kann, warum er etwas so und nicht anders machen muss, wenn er die Bedingungen kennt, unter denen z. B. ein Niederschlag oder eine Färbung auf einem gegebenen Metall entsteht und unter welchen das nicht der Fall ist.

Viele betrachten, da ja die dazu bestimmten Flüssigkeiten meist gefärbt sind, den Metallfärbeprozess nicht viel anders als das Färben eines Stoffes in einer Flüssigkeit, wo sich einfach der schon vorhandene Farbstoff mit der Faser verbindet. Dass man mit solchen Vorstellungen nicht weit kommen kann, liegt auf der Hand.

Eine besondere Schwierigkeit für den Techniker liegt auch darin, dass es bei der Metallfärbung sehr verschieden ist, ab-

gesehen von der ungleichen Oberflächenbearbeitung und notwendigen Oberflächenreinigung, in welchem Zustande ein Material vorhanden ist. Es ist durchaus nicht gleich, ob das Metall, z. B. Kupfer, als Blech, Guss oder als galvanisch niedergeschlagene Schichte zu färben ist. Die Oberflächenbeschaffenheit, Bearbeitung u. s. w. üben einen grossen Einfluss aus. Es ist nicht gleich, ob die Oberfläche rauh, gebürstet oder poliert ist. In jedem dieser Fälle wird man mit gleichen Mitteln verschiedene Färbungsresultate erzielen. Das ist ja auch sehr einleuchtend.

Der natürliche Zustand der Metalle in physikalischer Beziehung ist der krystallinische. Wir wissen, welch grossen Einfluss auf die Eigenschaften die Form, die Struktur, die Gestalt, hat, in welcher ein Körper sich befindet; wie einzig und allein durch die Form und Lagerung der kleinsten Teilchen, der Moleküle, chemisch ein und derselbe Körper die verschiedensten Eigenschaften zeigen kann. Schwefelquecksilber z. B., dessen Moleküle ungeformt sind, ist schwarz; sind sie geformt, so ist es rot. Der geformte Phosphor ist weiss und sehr giftig; der Phosphor, dessen Moleküle keine bestimmte Gestalt haben, ist schwarz und ungiftig. Es ist also sehr klar, dass auch die Metalle durch mechanische Einwirkung, z. B. durch Druck und Zug, eine Deformation erleiden, wodurch denselben der krystallinische Zustand — den einen leicht, den andern schwer, manchen vielleicht aber auch gar nicht — genommen werden kann.

Es werden z. B. durch Auswalzen das Zink, Silber, Gold und Nickel unkrystallinisch, während Zinn, Blei, Messing krystallinisch dabei bleiben.

Kupfer ist bei der Dicke von 0,3 mm noch krystallinisch, während es bei der Dicke von 0,08 mm unkrystallinisch wird.

Solche Änderungen in der Struktur äussern sich natürlich auch bei der Einwirkung auf chemische Agentien, eben bei der chemischen Metallfärbung, und sind diese Verhältnisse dabei sehr in Betracht zu ziehen.

Es ist auch ein grosser Unterschied bei der Metallfärbung, ob man auf einen Gegenstand längere Zeit und Sorgfalt verwenden kann, oder ob derselbe als Massenartikel behandelt werden muss, wo man weniger Zeit und Sorgfalt darauf verwenden kann. Im ersteren Falle lassen sich wohl schönere, weitgehenderen Ansprüchen gerecht werdende Resultate erzielen, als im zweiten Fall, in welchem die Grenzen enger gezogen sind.

Es ist auch sehr verschieden, ob kleine Gegenstände gefärbt werden sollen, oder grosse, da bei grossen Gegenständen die Erzielung einer Gleichmässigkeit der Farbe sich oft schwer erreichen lässt und eine grosse Übung und Erfahrung vorausgesetzt wird.

Einen weiteren Punkt bildet der Umstand, ob man Gegenstände erwärmen darf, ob man die Färbungsflüssigkeiten kochend anwenden kann, oder ob letztere kalt verwendet werden müssen.

Eine ferner nicht zu unterschätzende Schwierigkeit bei der chemischen Metallfärbung besteht darin, dass, wenn man z. B. eine grössere Anzahl Gegenstände zu färben hat, die Färbungsflüssigkeit, besonders wenn dieselbe aus einer Mischung von verschiedenen Metallsalzen besteht, nicht lange gleichmässig arbeitet und mit der Zeit, wenn z. B. 20—30 Stück gefärbt worden sind, viel hellere Töne giebt. Es muss natürlich die Färbungsflüssigkeit dann erneuert oder durch entsprechenden Zusatz wieder auf die ursprüngliche Zusammensetzung gebracht werden.

Man sieht, welche verschiedenartigen Verhältnisse hier, bei der als so einfach geltenden chemischen Metallfärbung, in Betracht kommen und wie wünschenswert es wäre, dass den Interessenten Gelegenheit geboten würde, die chemische Metallfärbung systematisch erlernen zu können, z. B. in Fachschulen für das Metallgewerbe, auf Kunstgewerbeschulen u. s. w.

Ich führe nun kurz die allgemeinen Prinzipien beim Färben der einzelnen Metalle an.

Eine wirkliche, direkt chemische Metallfärbung ist nur bei den Metallen möglich, welche überhaupt gefärbte Verbindungen haben, deren Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen (Oxyde, Sulfide) oder andere, gefärbt sind, da ja bei der chemischen Metallfärbung, wie schon anfangs erwähnt, die Oberfläche des Metalles selbst zur Färbung benützt, chemisch verändert wird.

Beim Färben der Metalle hat man daher vor allem, ich möchte sagen, die Farbenfamilie der betreffenden Metalle zu betrachten. Hat man ein Metall schwarz zu färben, so wird man vor allem sehen müssen, ob das Metall überhaupt eine Verbindung bildet, welche eine schwarze Farbe besitzt. Soll man auf einem Metall eine braune, gelbbraune Farbe hervorbringen, so wird, wenn unter den Verbindungen des Metalls so gefärbte vorkommen, unser Augenmerk darauf zu richten sein, die Oberfläche des Metalles eben in diese Verbindung auf geeignete Weise über-

zuführen. Natürlich können zur Erzielung von Farbentönen auch gleichzeitig verschiedene Verbindungen auf der Metalloberfläche zum Entstehen gebracht werden.

Beim Eisen haben wir z. B. eine sehr ausgiebige Farbenreihe, welche, von der gelben Rostfarbe ausgehend, durch alle Nüancen des Braun hindurchgeht und mit einem dunklen Braunschwarz abschliesst. Auch das Kupfer hat eine überaus reiche Farbenskala, desgleichen seine Legierungen.

Anders ist es bei dem Zink. Eine direkte chemische Metallfärbung, in oben ausgeführtem Sinne, ist beim Zink nicht möglich; denn die Verbindungen des Zinks, sein Oxyd, Sulfid etc. sind alle weiss und die allenfalls gefärbten Verbindungen, wie z. B. das gelbe chromsaure Zink, sind hier nicht zu verwenden; hier hilft man sich, wie wir später sehen werden, auf andere Weise, indem man andere Metalle zur Unterstützung herbeiruft und solche von geeigneter Farbe oder Legierungen auf dem Zink niederschlägt, oder solche von ungeeigneter Farbe, z. B. Kupfer, darauf niederschlägt und letztere dann geeignet färbt.

Auf Metallen, welche gefärbte Verbindungen bilden, letztere überhaupt auf der Oberfläche derselben zu erzeugen, ist im allgemeinen nicht schwer. Die Schwierigkeiten aber liegen darin, dass dieselben

1. schön sein, d. h. künstlerischen und ästhetischen Anforderungen entsprechen,
2. festhaften,
3. beständig sein, und
4. dass dieselben den Metallcharakter der unterliegenden Metallfläche vollständig wahren, d. h. selbst ein metallisches Aussehen haben müssen.

Die Bedingungen, unter welchen auf den verschiedenen Metallen sich gefärbte Verbindungen oder Niederschläge festhaftend bilden, sind bis jetzt eigentlich sehr wenig gut ausgemittelt und meist auf dem Wege der Erfahrung, der Empirie ermittelt worden; in den wenigsten Fällen sind die Verbindungen, welche sich aus Lösungen, die mehrere Metallsalze z. B. enthalten, unter gewissen Umständen niederschlagen, genau bekannt. Es liegt dies teils an dem meist mangelnden Interesse und Gelegenheit der Chemiker für diesen Gegenstand und teils auch an den besonderen Schwierigkeiten dieser Verhältnisse.

Ich wiederhole, dass man also auch in Fällen, in denen ein Metall keine entsprechend gefärbte Verbindung bildet, sich also

chemisch nicht eigentlich färben lässt — sich hilft, indem man ein anderes geeignetes Metall oder eine Legierung niederschlägt und diese event. färbt, oder durch Ansieden in einer Flüssigkeit eine der Natur des Metalls nahe oder fern stehende, in der Flüssigkeit sich bildende entsprechend gefärbte Verbindung in Form eines festhaftenden Niederschlages auf der Metalloberfläche hervorbringt. Letztere Methode der Metallfärbung gehört eigentlich, streng genommen, nicht mehr unter die rein chemische Metallfärbung und bildet den Übergang zur mechanischen Metallfärbung.

Wie überall, wo eine gewisse Handfertigkeit zur Ausführung einer Arbeit notwendig ist, eine blosse Beschreibung, und wenn dieselbe noch so ausführlich ist, allein nicht befähigt zu sofortigem, tadellosem Arbeiten, so möchte ich hier ganz besonders betonen, dass gerade bei der Metallfärbung ausser Geschicklichkeit und Handfertigkeit eine gewisse Übung notwendig ist und dass bei Mangel derselben der wirklichen Ausführung so viele Probefärbungen vorausgehen müssen, bis der Ausführende bei der speziellen Methode des Erfolges sicher ist. Auch möchte ich hier ausdrücklich darauf hinweisen, dass, wie später noch ausgeführt werden wird, die Vorbereitung eines Metallgegenstandes, die richtige Bearbeitung der Metalloberfläche vor dem Färben, eine Hauptbedingung für das Gelingen der chemischen Metallfärbung ist. Nur auf einer fehlerlosen Unterlage kann eine gleichmässige Färbung durch chemische Agentien bewirkt werden.

Anstatt, wie man oft glaubt, durch die Metallfärbung Fehler in der Oberflächenbeschaffenheit eines Metallgegenstandes verdecken zu können, werden solche durch die chemische Metallfärbung erst recht sichtbar gemacht. Man merke: „Immer ist es besser, ein Metall blank zu lassen als schlecht zu färben!“

B. Wahl der Färbung.

Während der praktisch-chemische, bezw. mechanische Teil der Metallfärbung (siehe II. spezieller Teil) uns die Herstellung oder Erzeugung beliebiger Farbentöne lehrt und ermöglicht, kommt bei der Metallfärbung auch ein künstlerischer Teil in Betracht, der uns für jeden Fall angiebt, welche Färbungen man wählen soll, welche zweckentsprechend sind, welche nicht. H. Steinach sagt darüber folgendes: Wenn wir die zweckentsprechende Färbung aus der Reihe der möglichen wählen wollen, so bedarf es vorerst der Überlegung, was hier unter

zweckentsprechend zu verstehen ist. Wir färben aus den verschiedensten Gründen; der eine und häufigste ist eine beabsichtigte Veredelung des Grundmaterials oder sogar eine Verdeckung desselben. Ein zweiter Grund liegt in dem Bestreben, die künstlerische Wirkung zu erhöhen, Tiefen zurück- und besondere Details hervortreten zu lassen.

Ein dritter Grund ergiebt sich endlich aus dem Bedürfnis, die farbenändernde Wirkung des Lichtes, der Atmosphärilien auf die Oberflächen unserer Gegenstände unschädlich zu machen, oder demselben zuvorzukommen und dabei ein gleichmässiges Aussehen zu erzielen, anstatt der willkürlich verschiedenen, von selbst eintretenden Farbenänderung.

Bevor wir auf die weitere Besprechung dieser Punkte eingehen, muss vorausgeschickt werden, dass es hier nicht der Platz ist, auch nicht die Möglichkeit vorliegt, den Gegenstand zu erschöpfen. Vielmehr ist durch vergleichendes Sehen vorhandener guter Sachen der Blick zu üben und an einer offenen Kritik der eigenen Arbeit auszubilden. Das im nachfolgenden ausgeführte soll nur allgemeine Anhaltspunkte geben und den hier wohl zu beherzigenden Satz erhärten: „Eines schickt sich nicht für alle.“

I. Färbung als Oberflächen-Veredlung.

Vor allem die metallischen Überzüge — seien dieselben nun messbar oder nur hauchdünn — gehören hierher. Die neugeschaffene Oberfläche soll den Gegenstand als aus einem edleren Materiale gefertigt darstellen. Also statt Zinkguss wird Silber, statt Eisen Kupfer, statt Messing Gold vorgespiegelt. Das Gleiche gilt aber natürlich von Färbungen, welche in ihrer sogenannten Oxydierung und Patinierung meist edlere Metalle vorstellen sollen, als das Grundmetall.

Leider trifft man vielfach das Bestreben, an sich vielleicht ganz gute Arbeit noch besonders zu heben, indem man eine solche täuschende Oberflächen-Veredlung an falschem Orte vornimmt. Der Kunstschlosser glaubt durch die Verkupferung, der Ciseleur durch die Versilberung seine Arbeit wertvoller zu machen, und beide vergessen, dass jedem Materiale eine ihm eigentümliche Technik der Bearbeitung zukommt, die sich in der Gesamterscheinung des fertigen Gegenstandes deutlich und charakteristisch ausdrückt.

Wenn ich also eine geschmiedete Arbeit — Eisen — mit einem Überzuge aus einem nicht schmiedbaren Metalle — Kupfer —

versehe, oder solche Färbungen wähle, so steht das Aussehen zu dem Materiale in einem störend wirkenden Gegensatz, der stets zu vermeiden ist.

Man darf daher getriebene Sachen — Kupfer, Messing — aus diesen angeführten Gründen wohl versilbern und vergolden, aber nicht gilt dies für Eisen. Selbstverständlich zählt der Ölfarbenanstrich mit nachfolgender Vergoldung nicht hierher, denn derselbe wird nie den Eindruck machen, als wie das Grundmaterial Gold. Wir werden jedoch weiter unten noch andere Einschränkungen kennen lernen, wollen jedoch noch darauf aufmerksam machen, dass es im allgemeinen durchaus fehlerhaft erscheint, wenn die Oberflächenfärbung die Technik der Oberflächenbearbeitung verdeckt.

Wenn man weiters getriebene Arbeit durch nachherige Bearbeitung so glättet, dass von der arbeitenden Hand alle Spuren verwischt sind, dann können wir in der getriebenen Arbeit auch nicht mehr die Kunst des Treibens bewundern und in dem Stücke wertschätzen, dann hätte man den Gegenstand ebenso gut giessen können — statt dem Aussehen der Handarbeit haben wir nun den Eindruck der fabrikmässigen Herstellung. Es ist dies derselbe Grund, aus welchem uns kleine Unregelmässigkeiten in der Wiederholung gleicher Teile bei der Handarbeit statt zu stören direkt anmuten.

Ziehen wir den Schluss aus diesen Bemerkungen, so ergiebt sich, dass z. B. Schmiedearbeit nicht mit Ölfarbe, dicken Lacken gestrichen werden soll, dass fein ausgeführte Ciselierung nicht unter dicker Patinierung verschwinden darf u. s. w.

Damit gelangen wir zu einem weiteren Punkt. Nämlich die Feinheit der Oberflächenbearbeitung, die Grenze der Detaillierung ist abhängig vom Materiale und der Herstellungsweise. Die minutiöse Ausarbeitung, die z. B. bei einem Silberfigürchen möglich ist und dem Werte des Grundmateriales entsprechend auch aufgewendet werden muss, ist unmöglich bei Zink, Eisen etc. Es erklärt dies sofort, warum Zinksachen, die als solche mit entsprechender Oxydierung sauber durchgeführt erscheinen, in Versilberung oder Vergoldung sofort den Eindruck des Rohen machen.

Des weiteren mahnt nun aber diese Erscheinung einer Veredelung der Oberfläche, auch eine entsprechende Bearbeitung derselben vorangehen zu lassen, und zwar bei Gusssachen.

Solche Gegenstände können ohne viel Bearbeitung nach dem Gusse eine Patinierung mit voller Wirkung erhalten, aber keine feine, insbesonders heller gehaltene Tönung, welche nur die Rohheit der Oberflächengestaltung ans Licht bringen würde. Fassen wir zusammen, so ist zu beobachten, dass die Technik der Herstellungsweise gewahrt bleibt, und dass die Oberflächenfärbung nicht im Widerspruche mit dem Materiale und dem Grade der Bearbeitung desselben steht. Umgekehrt kann jedoch Patinierung etc. gerade dazu dienen, das Rohe und Unbearbeitete einer Oberfläche zu verdecken, und so eine scheinbare Verbesserung hervorrufen — wir möchten dies jedoch als in das Kapitel „Pfuscharbeit“ gehörig bezeichnen.

II. Hebung der äusseren Wirkung.

Diese Hebung der Wirkung ist nach dem Vorhergegangenen nur mehr im künstlerischen Sinne aufzufassen und dürfte zu unterscheiden sein: zwischen der Wirkung des Gegenstandes als Ganzes und der Wirkung einzelner Teile desselben zu einander.

Die Wirkung, d. h. die Beurteilung, die wir einem Gegenstande angedeihen lassen, ist in Bezug auf unseren Zweck abhängig sowohl von seiner Farbe als von der Glätte der Oberfläche und beides wieder von der verhältnismässigen Grösse desselben.

Wir werden z. B. einen lebensgrossen Herkules im glänzendweissen Silber als eine Ungeheuerlichkeit empfinden, und zwar insbesondere wegen der Aufdringlichkeit der Silberverschwendung, während derselbe als Miniaturfigur eines Tafelaufsatzes z. B. in gleichem Material durchaus entspricht. Deshalb fügten wir vorhin das „verhältnismässige Grösse“ bei, denn z. B. eine Heuschrecke von gleicher Dimension wie der Herkules des Tafel-Aufsatzes wird wieder gerade so, wie der lebensgrosse silberne Herkules wirken. Ein eisernes Monument kann ganz entsprechend wirken, während die dunkle, schwarze Eisenfarbe bei kleinen detaillierten Gegenständen durchaus abstösst und die Details verschwinden lässt. Es hat dies seinen Grund darin, dass die Farbe eines Gegenstandes, wenn wir vorläufig bei dieser allein bleiben, die aufbauenden Linien in ihrem deutlichen Hervortreten sowohl unterstützen als schwächen kann, denn je dunkler z. B. die Farbe ist, desto mehr werden Details verschwinden. Im allgemeinen kann man daran festhalten, dass mittlere Töne, wie Terrakotta-Bronze z. B., auch die beste mittlere Wirkung hervorbringen, indem Nebenlinien, Details nicht zu stark hervorgehoben werden,

jedoch die Hauptlinien gut zur Geltung gelangen. Je einfacher dann ein Gegenstand ist, je weniger Linien überhaupt zur Geltung gelangen sollen, je gröber oder grösser das Detail ist, desto dunkler kann derselbe gehalten werden. Umgekehrt wird man bei kleinen, viele und feine Details bietenden Gegenständen zu helleren Farben greifen, wie uns das angeführte Beispiel der eisernen Gegenstände zeigte. Wir wenigstens können uns z. B. mit den pechschwarzen Gegenständen der Kleinkunstschlosserei nicht befreunden und würden hier das blanke Eisen vorziehen.

Wenn nun bei einfach gefärbten, nahezu matten Oberflächen in der richtigen Beleuchtung auch die Linienführung dem Auge entsprechend klar hervortritt, so wird diese Ruhe in der Erscheinungsweise sofort durch die Reflexwirkung des Lichtes bei glatten Oberflächen, insbesondere bei Kanten und Ecken gestört, indem solche Teile dann stärker hervortreten können, als ihnen ihrer Bedeutung für das Ganze nach zukommt.

Damit gelangen wir auf den Einfluss der Oberflächen durch ihre mehr oder weniger grosse Glätte und können die Behauptung voranschicken, je plastischer und dabei unregelmässiger ein Gegenstand ist, desto störender kann die Glätte der Oberfläche wirken.

Ein reicher Kronleuchter, aus leicht zu verfolgenden geometrischen Gebilden aufgebaut, wird durch Glanzlichter gewinnen, während eine Figur, ein einzelnes Ornament ein vollständig wirres Bild dem Auge bieten würde.

Ziehen wir noch in Betracht, dass hier die Entfernung, aus welcher der Gegenstand gesehen werden soll — ob hochstehend, wie Brunnenfiguren, Dekorationsgegenstände für Buffets etc. oder ob Zierden der nächsten Nähe, der Tafel, des Schreibtisches etc. — von wesentlichem Einfluss ist, so kann man allgemein dahin zusammenfassen, dass grosse Gegenstände im allgemeinen — wir sprechen immer noch von einfach gefärbten Oberflächen — dunkel und matt zu halten sind, dass kleine Gegenstände hell zu färben sind und glänzend gehalten werden können.

Bei mittleren Sachen ist deren Aufstellungsort mit in Betracht zu ziehen.

Die einfache gleichmässige Färbung der Gegenstände ist aber nicht durchaus Regel, sondern auch in der Anwendung verschiedener Tonabstufungen ist die grösste Wirkung zu erzielen.

Es ergiebt sich aus dem Vorangehenden sofort, dass die näherliegenden vorspringenden Teile heller, die anderen dunkler zu halten sind — immer müssen die Farbentöne sowohl verwandte

sein, wenn man nicht auf das Gebiet der gemalten Figuren übergreifen will, und müssen auch sämtliche bei einem Gegenstand angewandte Farben dem gleichen Material wie dem gleichen Prozesse entsprechen.

Wir dürfen also nicht, um ein Extrem zu wählen, Patina in den Tiefen, neben einer Silberfarbe auf den hervorspringenden Teilen anwenden, wie es auch unnatürlich wäre, neben hellen Bronzetönen zu Farben in den Tiefen zu greifen, die etwa lange andauernden Einflüssen der Atmosphäre entsprechen.

Bei der Anwendung solcher verschiedenen Töne ist zu beobachten, ob dieselben an runden Körpern nur durch das Vorhandensein höher und tiefer liegender Stellen begründet sind oder ob durch auf einer gemeinsamen Grundfläche liegende Verzierung die Anwendung getrennter Töne unvermittelt neben einander geradezu geboten erscheint. Ist der erstere Fall durch unsere Anführungen schon genügend erörtert, so bedarf es dagegen für den zweiten Fall noch einiger Auseinandersetzungen.

Vor allem kann hier gerade im Gegensatze zu obigem durch weit auseinanderliegende Farben die beste Wirkung hervorgebracht werden, indem damit die Verzierung erst von ihrem Untergrunde vollständig abgehoben und zur Geltung gebracht wird. Weiter eignen sich gerade verzierte Flächen für die sogenannten Einreibverfahren, wenn auch dadurch das Metall des Grundes vollständig verdeckt wird.

Zu beachten ist nur, dass die Zwischenräume, d. h. die Grösse der einzelnen zusammenhängenden Teile des Untergrundes hier bestimmend einwirken. Was bei reichen, die Flächen dicht bedeckenden Mustern gestattet ist, würde bei leeren, weitschweifigen Verzierungen unschön wirken. Kann man in ersterem Falle z. B. zu den Unterschieden von gang dunkel und ganz hell greifen, so sind im anderen Falle geringere Unterschiede und einfache Änderungen der Nuance ein und derselben Farbe anzuwenden. Mit allen diesen Färbungen, die sich insbesondere nur für kleinere und mittelgrosse Gegenstände eignen, durchbrechen wir aber die für einfache Färbung aufgestellten Regeln und ermöglichen wir insbesondere die Anwendung wesentlich dunklerer Grundtöne.

III. Die äusseren Einflüssen vorgreifende Färbung.

Die Erfahrung, dass durch die Einflüsse der Luft und ihrer Beimengungen sich die Oberflächen metallischer Gegenstände

in unerwünschtes Anlaufen — oder erwünschte Patina — ändern, giebt Anlass, solche Veränderungen, allgemein mit Oxydierung, Patinierung bezeichnet, vorneweg herbeizuführen und dabei den Vorteil zu erzielen, dass die Tiefe des Tones und die Gleichmässigkeit desselben eine entsprechende ist.

Wir lernen daraus, unsere Farbengebung überhaupt auf Licht- und Luftbeständigkeit zu prüfen und dieselben nach dem zu erwartenden Standorte unserer Gegenstände auszuwählen. So wäre es zwecklos z. B., auf Kupfer helle Bronzetöne zu erzielen, wenn wir wissen, dass das Objekt im Freien aufgestellt wird.

Anders erscheint es widersinnig, für das Zimmer bestimmte Waren grünlich zu patinieren, den Fall ausgenommen, dass man wirklich Antiken oder Ausgrabungen nachmachen will.

C. Vorbereiten der Metalle zum Färben.

I. Reinigung.

Das allererste Erfordernis zur Ausführung und die wichtigste Bedingung für das Gelingen jeder chemischen Metallfärbung ist die vollständige, gleichmässige Reinheit der Metalloberfläche von Schmutz, Fett, Oxydschichten u. s. w. Es muss also eine entsprechende Reinigung der Metallgegenstände jeder Metallfärbung vorausgehen, und zwar unmittelbar, damit nicht wieder durch Berührung mit den Händen, Einwirkung der Luft u. s. w. die blanke Metalloberfläche alteriert werde. Es ist ja klar, dass bei der chemischen Metallfärbung, bei welcher ja eine entsprechende chemische Verbindung der oberflächlich liegenden Metallteilchen und damit eine gleichmässige Färbung herbeigeführt wird, eine solche nur dann auf dem ganzen Umfange des betreffenden Metallgegenstandes vor sich gehen kann, wenn das Metall blank und für die Färbungsflüssigkeiten gleichmässig angriffsfähig, nicht aber, wenn dasselbe von einer Oxydschichte bedeckt oder durch eine, wenn auch noch so dünne, Fettschichte geschützt wird. Solche unreine Stellen bleiben ungefärbt und das Ganze erscheint dann fleckig. Es fällt daher jede Metallfärbung desto schöner und gleichmässiger aus, je reiner die Oberfläche ist. Bei der Reinigung resp. bei dem Abbeizen der Gegenstände muss man auch berücksichtigen, ob man die Metalloberfläche glänzend oder matt erscheinen lassen will, denn eine glänzende polierte Metallfläche wird auch nach der Färbung mehr oder weniger glänzend, eine vorerst matte Fläche auch dann matt erscheinen. Es ist

also nicht genug zu betonen, dass man vor der Metallfärbung einer zweckentsprechenden Reinigung gar nicht Sorgfalt genug zuwenden kann.

1. Grobe Reinigung. Diese vor allem vorzunehmende Reinigung bezweckt, die Metalloberfläche des Gegenstandes von anhängendem Schmutz und Staub, welcher besonders in den Vertiefungen sitzt, zu befreien. Man spült mit Wasser ab und bürstet je nach der Art des Gegenstandes resp. des Materials mit mehr oder weniger feinen oder stärkeren Draht- oder Borstenpinseln, eventuell unter Zuhilfenahme von feinem Sand, Bimstein, Kalk u. s. w. Diese vorhergehende Reinigung erleichtert alle späteren Arbeiten der Oberflächenvorbereitung und ist deshalb nie zu unterlassen. Nach genügender Reinigung wird mit reinem Wasser abgespült.

2. Entfetten. Da man nach dem Entfetten die Gegenstände nicht mehr mit den Händen berühren darf, so muss man, ehe man zum Entfetten schreitet, Sorge tragen, die Gegenstände passend an Metalldrähten zu befestigen, mittelst derer man dieselben dann in die Beizen u. s. w. bringen und dieselben bewegen kann. Auch soll man am besten hölzerne Zangen zur Hand haben, womit man solche Gegenstände nötigenfalls anfassen kann.

a) Feinere und kleinere Gegenstände entfettet man am schnellsten durch öfteres Eintauchen in Äther, Benzin oder sonst ein gutes Lösungsmittel für Fette, z. B. Petroleumäther. Wenn man öfters solche Entfettungen ausführt, hält man sich einige gut verschliessbare, weithalsige Glasflaschen vorrätig, welche zu ungefähr zwei Drittel mit einem solchen Lösungsmittel, also z. B. Benzin, gefüllt sind. In der ersten bewegt man die Gegenstände öfters hin und her, lässt eventuell einige Minuten darin liegen, nimmt dann heraus, bringt sie dann in das zweite Gefäss mit Benzin, spült dann nochmals in dem dritten Gefäss ab, und lässt dann an der Luft abtrocken.

Je nach der Häufigkeit der Benutzung werden diese Flüssigkeiten dann zu fettreich, um sie weiter benutzen zu können. Man verwendet dann das erste Benzin, passend als Brennöl, z. B. in einem Benzinleuchter, nimmt das zweite als erstes Eintauch-, das dritte als erstes Spülbenzin und benützt zum letzten Abspülen neues Benzin. Wir bemerken ausdrücklich, dass diese Arbeiten wegen der leichten Entzündlichkeit des Benzins, Äthers etc. nicht bei Licht vorgenommen werden dürfen.

b) Gröbere und grössere Gegenstände und zwar solche aus Kupfer, Messing oder Bronze, Eisen oder Silber kocht man am besten in verdünnter Ätznatronlauge, 1 Teil Ätznatron (Laugenstein) auf 10 Teile Wasser, aus, wobei das anhängende Fett verseift und dadurch in Lösung gebracht wird.

Bei Metallen, welche auch durch verdünnte Laugen besonders beim Kochen angegriffen werden, z. B. Zinn, Zink, nimmt man in demselben Verhältnisse, wie oben, statt Ätznatron eine Lösung von Soda oder Pottasche, welche etwas schwächer wirkt, als obige Ätznatronlösung.

Hierbei ist darauf zu sehen, dass der Gegenstand auch überall von der Ätznatronlösung oder Sodalösung berührt wird, dass keine Luft in Hohlräumen eingeschlossen bleibt, welche das Eindringen der Natronlösung verhindern würde. Nach $^1/_4$—$^1/_2$-stündigem Kochen wird der Gegenstand an Drähten oder mit geeigneten Zangen herausgenommen und zur Entfernung der anhängenden Natron- und durch Verseifung des vorhandenen Fettes entstandenen Seifenlösung in viel reinem Wasser öfters abgespült. Am besten verwendet man hierzu sehr weiches, am besten Regenwasser, um die Bildung sich an den Gegenstand ansetzender, unlöslicher Kalkseifen zu verhindern. Als Zeichen der richtigen Entfettung müssen die Gegenstände an allen Stellen das Wasser leicht annehmen.

Nach diesen Operationen folgt:

3. Die chemische Reinigung, zur Entfernung der Oxydschichten mittelst verschiedener, durch die Erfahrung erprobter, für die einzelnen Metalle verschiedener Säuregemische. Dieses sog. Beizen bezweckt die Herstellung einer metallisch reinen Oberfläche.

Wird hierbei bei einer Legierung durch die Beizflüssigkeit nicht nur die oberflächlich anhaftende Oxydschichte entfernt, sondern auch die Legierung in ihrer Zusammensetzung etwas geändert, indem der eine Bestandteil mehr als der andere in Lösung gebracht wird, so ist das allein schon eine Metallfärbung, wie z. B. das sog. Gelbbrennen.

a) Zink. Das Zink überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur an der feuchten Luft durch Verbindung der oberflächlich liegenden Zinkteilchen mit dem Sauerstoff mit einer dünnen, grauen Schichte von Suboxyd, welche das unterliegende Metall

vor weiterer Oxydation schützt und sehr fest haftet. Ist diese Schichte nur sehr schwach, das Zink nur angelaufen, so genügt zur Entfernung ein öfteres Eintauchen in ein Gemisch von 10—20 *Teilen Wasser und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure*; denn diese graue Haut ist schon in verdünnten Säuren leicht löslich. Handelt es sich aber um die Entfernung einer etwas stärkeren Suboxydschichte, welche ein längeres Verweilen des Gegenstandes in der verdünnten Säure notwendig machen würde, so nimmt man, da auch das Zink selbst in diesen verdünnten Säuren leicht löslich ist, stärkere Säuren, welche leicht die Oxydschichte, schwieriger aber das unterliegende Zink selbst angreifen.

Am besten verwendet man ein erkaltetes Gemisch aus 10 *Gewichtsteilen englischer Schwefelsäure* und 10 *Gewichtsteilen Salpetersäure* von 36° Bé. Bei Herstellung dieses Gemisches lässt man die abgewogene Menge Schwefelsäure langsam und unter Umrühren in die Salpetersäure fliessen. Da hierbei starke Erwärmung stattfindet, so verwendet man das Gemisch nach dem Abkühlen.

In dieses Gemisch taucht man nun die Zinkgegenstände mittelst einer hölzernen Zange 1—2 Sekunden ein, worauf man sie dann sofort in einem nebenstehenden Behälter mit viel reinem Wasser abspült, um sie von dem Säureüberschuss zu befreien. Dieses Spülwasser muss natürlich öfters gewechselt, d. h. durch neues ersetzt werden, damit sich nicht bei fortgesetztem Arbeiten die Säure darin anhäufe und die Zinkgegenstände angreife.

Die so abgebeizten Gegenstände müssen jetzt ganz weiss und glänzend sein; wäre dies nicht der Fall, so müsste man das Beizen der *zuvor abgetrockneten* Gegenstände wiederholen. Nach längerem Gebrauche wird dieses zum Beizen benutzte Säuregemisch infolge der Auflösung des Zinksuboxydes natürlich schwächer an Säure, dafür immer reicher an Zinksalz, was man an dem Mattwerden, dem Erscheinen eines Krystallgefüges, der abgebeizten Zinkgegenstände bemerkt.

Man verstärkt dann die Beize durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, oder nimmt gleich eine neue Mischung. Will man *verkupfertes Zink* wieder blank machen, so taucht man dasselbe in Salpetersäure, bis der Gegenstand schwarz geworden, und bringt ihn dann erst in obiges Gemisch.

Will man die Zinkoberfläche mattieren, so bringt man den zuerst blank gebeizten, also durch obiges Säuregemisch gegangenen Gegenstand in eine Beize von salpetersaurem Zink. Letztere stellt man her, indem man Zink (Abfälle von Zinkblech) in Salpetersäure auflöst, bis letztere davon nichts mehr aufnimmt; darauf säuert man schwach mit Salpetersäure an. Zur Herstellung dieser Mattierungsflüssigkeit kann man sich auch alter Zinkbeizen bedienen, in denen die Gegenstände nicht mehr glänzend werden, indem man denselben noch Zink bis zur Sättigung zusetzt und mit Salpetersäure ansäuert.

Während dieses Beizen des Zinkes bei kleinen und mittleren Gegenständen mit Leichtigkeit vor sich geht, so bietet sich bei grösseren Gegenständen, z. B. Zinkguss, einige Schwierigkeit wegen des Eintauchens. Für solche Zwecke empfiehlt Lüdersdorff eine Lösung von weinsteinsaurem Kali-Ammoniak. Diese Lösung greift das metallische Zink fast gar nicht an, löst aber das Suboxyd, wenn auch nicht auf, so doch ab. Man bereitet diese Lösung, indem man 250 gr Weinstein in einen Liter Wasser giebt, auf ca. 80° C. erwärmt und dann solange kohlensaures Ammoniak einträgt, bis auch nach wiederholtem Umrühren kein Aufbrausen mehr erfolgt. Man braucht ca. 100 gr kohlensaures Ammoniak. Mit dieser Lösung überstreicht man grössere Gegenstände mit Hilfe eines Pinsels, lässt einige Zeit einwirken und reibt dann mittelst eines Schwammes, einer Bürste oder eines Lappens, den man in ein breiartiges Gemisch von Wasser und Schlemmkreide getaucht hat, ab. Zuletzt spült man mit Wasser ab.

Am besten bringt man die abgebeizten Zinkgegenstände nach wiederholtem Abspülen gleich zum Färben; ist dies nicht möglich, so legt man dieselben, was natürlich nur bei kleineren Gegenständen möglich ist, in ausgekochtes, luftfreies Wasser, oder in eine Lösung von weinsaurem Kali-Ammoniak, wie man solche zum Reinigen benutzt. Grosse Gegenstände reibt man, wenn sie nicht gleich gefärbt werden können, mit einem reinen, fettfreien Tuche trocken.

b) Kupfer und Kupferlegierungen (Messing, Bronze etc.). Das Kupfer und dessen Legierungen oxydieren sich unter dem Einflusse der Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure und bedecken sich mit einer braunschwarzen bis blaugrünen Oxydschichte, bestehend vornehmlich aus Kupferoxydul, Kupferoxyd und basischkohlensaurem Kupferoxyd. Die Beseitigung dieses Überzuges ist

Zweck der chemischen Reinigung, welche mittelst eines Säuregemisches geschieht, welches den Namen Gelbbrenne führt.*)

Zweckmässig lässt man die Gegenstände zuerst die sog. Vorbrenne passieren, ein Säuregemisch, das man erhält, indem man 200 Gew.-Teile Salpetersäure 1,33 (36° Bé.) mit 1 Teil Kochsalz oder mit ca. 10prozentiger konzentrierter Salzsäure mischt.

Die Gelbbrenne erhält man, indem man 100 Gew. Teile konzentrierte Schwefelsäure (1,84 sp. Gew. 66° Bé.) und 75 Gew.-Teile konzentrierte Salpetersäure von 40° Bé. mischt und zwar in der Weise, dass man die Schwefelsäure langsam unter beständigem Umrühren in die Salpetersäure giesst.

Nach dem Mischen der beiden Säuren setzt man dieselbe bei Seite und lässt, da starke Wärmeentwicklung stattgefunden, erkalten.

Beim Gebrauche des erkalteten Gemisches setzt man zweckmässig auf 1 Kilo Gemisch ca. 5,0 Gramm Kochsalz zu, wodurch in der Mischung chlorsalpetrige Säure entsteht, welche die Wirkung der Beize verstärkt.

Um die Zersetzung der Salpetersäure und damit die Wirkung der Beize zu erhöhen, setzen einige auch noch Russ zu, was jedoch nicht unbedingt notwendig ist.

Man taucht nun die Gegenstände rasch ein, bewegt dieselben 1—2 Sekunden und sieht zu, dass nirgends Luft zurückgehalten wird. Dann nimmt man heraus, lässt möglichst rasch die überschüssige Säure abtropfen und spült gehörig in einem nebenstehenden Gefäss, welches viel reines Wasser enthält. Man darf hierbei die Gegenstände nicht so lange in der Brenne lassen, dass dieselben ausserhalb braune Dämpfe entwickeln. Je nach Abänderung der oben angeführten Gelbbrenne kann man der Metalloberfläche, besonders schön bei Messing, entweder eine sehr glänzende oder matte Oberfläche geben.

*) Kupfer in reinem Zustande wird sehr schwer von Salpetersäure allein, welche keine Salpetrige oder Untersalpetersäure enthält, angegriffen. Da nun beim Reinigen der Oberfläche nicht nur die Oxyde entfernt, sondern auch eine dünne Schichte Kupfer gelöst werden soll, um ganz blankes Metall zu erhalten, so ist der Zusatz von Schwefelsäure, welche die Zersetzung der Salpetersäure unterstützt, notwendig. Aus demselben Grunde werden oft auch organische Stoffe, z. B. Russ beigegeben, welche den Zerfall der Salpetersäure einleiten unter Bildung der hier nötigen niedrigeren Stickstoffoxyde, wie Salpetrige Säure und Untersalpetersäure.

Zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche verwendet man die sog. Glanzbrenne, das ist eine Mischung aus:

1,5 Kilo Salpetersäure von 36° Bé.
2 Kilo englischer Schwefelsäure,
10 Gramm Kochsalz.

Sind Gegenstände durch eine Vorbehandlung mit Salpetersäure matt geworden, oder sind dieselben oberflächlich angegriffen, so können sie wieder glänzend gemacht werden durch eine Mischung aus: 6 Teilen Salzsäure, 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Wasser.

Nachdem die Gegenstände gehörig im Wasser abgespült worden sind, bringt man sie zweckmässig, um die metallisch blanke Oberfläche zu erhalten und ein Anlaufen zu verhindern, in eine Lösung von 25,0 Gramm Weinstein in 5 Liter Wasser.

Zum Mattieren benützt man eine Mischung aus:

1 Kilo Salpetersäure von 36° Bé.,
0,5 Kilo konzentrierter Schwefelsäure,
5 Gramm Kochsalz,
5—25 Gramm Zinkvitriol.

Je länger die Gegenstände in dieser Beize bleiben, desto matter wird die Oberfläche. Man spült dann ab und lässt nochmals schnell die Glanzbrenne passieren, wobei die Gegenstände matt bleiben. Vorhandene Lötstellen werden beim Gelbbrennen schwarz und müssen durch Putzen oder Bürsten wieder gereinigt werden.

Das Mattieren oder Mattbrennen beruht auf einer ungleichmässigen Einwirkung der Beizflüssigkeit auf die Oberfläche der Metall-Legierung, indem der eine Bestandteil bedeutend stärker als der andere angegriffen wird, wodurch die Oberfläche ihre Glätte verliert.

Eine andere Mattierungsflüssigkeit besteht aus

1 Volumteil gesättigter Lösung von doppelchromsaurem Kali,
(1 Teil Kaliumbichromat auf 10 Teile Wasser) und
2 Volumteilen konzentrierter Salzsäure.

Man lässt in dieser Beize einige Stunden verweilen und spült dann ab. Die so gereinigten Gegenstände dürfen nach dem Abspülen nun nicht an der Luft liegen bleiben, da sie sich sonst mit einer, wenn auch noch so dünnen Oxydschichte bedecken, anlaufen. Entweder bringt man sie gleich zum Färben oder man legt sie in reines, luftfreies, ausgekochtes Wasser, dem man gut $^1/_2$ Volum-

teil Weingeist oder etwas Weinstein zusetzt. Während beim Reinigen des Kupfers mittelst der Gelbbrenne nur die Oxydschichte entfernt und das unterliegende reine Metall blosgelegt wird, wird bei Kupferlegierungen, z. B. Messing, die Oberfläche in ihrer Zusammensetzung etwas geändert, was man schon aus der entstehenden, von der inneren Metallmasse verschiedenen, hochgelben Färbung der so behandelten Oberfläche ersehen kann. Es werden nämlich von der Gelbbrenne die Bestandteile der Legierung bei Messing, also Kupfer-Zink, nicht in dem gleichen Verhältnisse aufgenommen, als dieselben im Messing vorhanden sind, sondern es geht verhältnismässig mehr Zink als Kupfer in Lösung, so dass eine kupferreichere Legierung an der Oberfläche entsteht, wodurch die höhere Färbung derselben erklärt wird.

Zum Mattbeizen werden noch folgende Vorschriften angegeben:

Mattbeizen für Messing.

1. Heiss anzuwenden:

1 Teil Zink wird in 3 Teilen Salpetersäure gelöst, dann werden zugesetzt 3 Teile Salpetersäure. Die Gegenstände werden einige Augenblicke in die siedende Flüssigkeit eingetaucht.

2. Kalt anzuwenden.

20 Teile Salpetersäure von 36° Bé und 100 Teile Schwefelsäure werden gemischt und 1 Teil Kochsalz und 1—5 Teile Zinksulfat hinzugefügt. Die Gegenstände werden in die kalte Beize gebracht und 5—20 Minuten darin belassen. Nach der Länge der Einwirkung der Beize richtet sich die Tiefe des Matts. Die Gegenstände haben, wenn sie aus der Flüssigkeit herausgenommen werden, vielfach ein fahles, unschönes Aussehen; um dieses zu verbessern, taucht man sie noch in die Glanzbrenne, was dem Matt durchaus nicht schadet.

3. Zur Erzeugung eines körnigen Matts mischt man 1 Teil Salzsäure mit 8 Teilen Wasser und setzt 8 Teile Schwefelsäure zu. In das Gemisch legt man die Gegenstände 10—12 Stunden ein und unterwirft sie dann dem Gelbbrennen, wodurch ein körniges Matt auf den Gegenständen hervorgerufen wird. Zur Erzeugung einer matten Färbung auf den Kupferlegierungen unterwirft man die Gegenstände zuvor zweckmässig dem Gelbbrennen, wodurch Fett und Oxydschichten entfernt werden. Bei jeder Behandlung mit Säuren ist die peinlichste Sorgfalt vor und nach dem Brennen zu beobachten, vorher um die Überzüge gleichmässig und in den gewünschten Tönen zu erhalten, und nachher

um auch die letzten Säurereste von den gebeizten Stücken zu entfernen, wodurch ein Anlaufen vermieden wird. Zum Abtrocknen sollen Sägespäne aus Ahornholz wegen der geeigneten Struktur den Vorzug verdienen.

Die Gegenstände, welche man in die Gelbbrenne bringt, sollen vollständig trocken sein, und es ist überhaupt zu beachten, dass das Säuregemisch möglichst wasserfrei bleibt.

Sehr feine Gegenstände, welche von der Gelbbrenne alteriert würden, legt man zur Reinigung einige Zeit in eine ca. 5%ige Cyankaliumlösung.

Sollen die zu färbenden Messinggegenstände auf der Oberfläche ein körniges Ansehen zeigen, so werden dieselben nach Stölzl vor dem Gelbbrennen einer Vorbeize unterworfen, indem man sie 12 Stunden oder mehr in ein Gemisch, bestehend aus 1 Volumteil konzentrierter Salpetersäure, 1 Volumteil englischer Schwefelsäure und 8 Volumteilen Wasser, legt, wobei die Flüssigkeit die Gegenstände vollständig bedecken muss. Nach dieser Zeit wird der grauschwarze Überzug durch Abspülen mit Wasser entfernt, wodurch die Gegenstände ein moiréartiges Aussehen bekommen. Nun kommen sie in die schon oben beschriebene Glanzbrenne, werden dann in reinem Wasser gespült, durch eine schwache Sodalösung oder Kalkmilch gezogen und nach nochmaligem Abspülen mit Wasser mittelst Sägespänen abgetrocknet. Zur Erzeugung einer mattgekörnten (grainierten) Fläche durch Beizen ist auch folgende Mischung aus 1 Raumteil gesättigter Lösung von doppeltchromsaurem Kali in Wasser und 2 Raumteilen konzentrierter Salzsäure zu empfehlen. In dieser Mischung lässt man die Messingwaren mehrere Stunden liegen, zieht sie schnell durch die Glanzbrenne und spült in viel und öfters gewechseltem Wasser ab. Wesentlich beschleunigt wird ferner der Prozess durch gleichzeitige Anwendung einer galvanischen Batterie, indem man die Gegenstände mit dem positiven Pol in Verbindung und entweder in die oben angegebene verdünnte Lösung von Schwefelsäure und Salpetersäure oder von chromsaurem Kali und Salzsäure bringt, während man am negativen Pol eine Messing- oder sonstige Metallplatte eintaucht.

Wenn die Gelbbrenne schon etwas alt ist, oder wenn der zu beizende Gegenstand etwas zu lange in der Brenne verweilt hat, so erhält die Oberfläche oft ein trübes, schwärzlichgraues Aussehen oder bekommt einzelne solche Flecken. Ein wiederholtes Eintauchen in die Brenne führt hier nicht zum Ziel, sondern

vermehrt nur den Übelstand. Hier empfiehlt sich nun die Anwendung einer Chlorzinklösung.

Man taucht solche schwarz gewordene oder fleckige Stücke, wenn sie getrocknet wurden, in die Chlorzinklösung und erhitzt beim Herausnehmen so lange schwach, bis die anhängende Lösung eingetrocknet ist. Dann spült man mit Wasser ab, worauf der Gegenstand rein sein wird.

Diese Chlorzinklösung eignet sich auch gut zum Blankbeizen von Messing, im Falle dasselbe nur von einer dünnen Oxydhaut überzogen ist, was oft vorkommt, wenn Gegenstände, die blank gebeizt sind, nochmals erhitzt werden müssen. In diesem Falle braucht man nur in die Chlorzinklösung zu tauchen, zu kochen und dann gut abzuspülen.

Die chemische Reinigung des Kupfers und dessen Legierungen von der oberflächlichen Oxydschichte ist schwieriger und umständlicher, als bei den anderen Metallen, welche von Säuren leichter angegriffen werden. Deshalb besonders erfordert gerade die Vorbereitung des Kupfers und seiner Legierungen, zwecks der nachfolgenden Färbung, eine ganz besondere Sorgfalt.

c) Silber. Das Silber oxydiert sich, wie alle anderen edlen Metalle, nicht beim Liegen an der Luft, doch überzieht es sich in schwefelwasserstoffhaltiger Luft mit einer dünnen Schicht von gelbem bis braunschwarzem Schwefelsilber. Nach der groben Reinigung und der Entfettung ist es daher notwendig, die Metalloberfläche von dieser Anlaufschicht zu befreien. Zu diesem Zwecke kann man verschieden verfahren.

Entweder man erhitzt den Gegenstand und beizt dann durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) oder durch Kochen in einer Lösung von 1 Teil Weinstein und 2 Teilen Kochsalz. Oder man kann die Silberoberfläche durch Putzen mit einem fettfreien, wollenen Lappen reinigen, welchen man in eine 5% Cyankaliumlösung oder in eine 30% Lösung von unterschwefligsaurem Natron in Wasser getaucht hat.

Für kleinere Gegenstände empfiehlt es sich, eine kalt gesättigte Lösung von Borax zum Sieden zu bringen (60 Teile Borax auf 1 Liter Wasser) und in diese Lösung die in ein siebartig durchlöchertes Zinkgefäss gelegten, missfarbigen Silbergegenstände zu legen. Hierdurch wird die Silberfläche sehr schnell blank.

Die auf vorstehende Weise gereinigten Silbergegenstände haben ein mattes Ansehen und können, wenn nötig, durch Kratzen mit geeigneten Bürsten glänzend gemacht werden.

d) Gold. Das Gold ist an der Luft unveränderlich, d. h. es oxydiert sich nicht und wird auch von schwefelwasserstoffhaltiger Luft nicht angegriffen. Dennoch werden Gegenstände aus Gold mit der Zeit unansehnlich, besonders wenn, wie ja bei den meisten Waren, nicht reinstes Gold, sondern Goldlegierungen vorliegen. Vor der Färbung muss also auch hier eine Reinigung ausgeführt werden, was am besten nach dem Entfetten durch Abreiben der Gegenstände mit einem wollenen Tuche geschieht, welch letzteres in ca. 3% Boraxlösung eingetaucht ist.

Mattieren von Goldwaren:

Um den Goldwaren eine mattere Färbung zu erteilen, bedeckt man dieselben mit einem geschmolzenen Gemenge aus:

8 Teilen Salpeter,
5 „ Alaun,
7 „ Kochsalz,

erhitzt und taucht dann in kaltes Wasser. Das Verfahren gründet sich darauf, dass das aus der Mischung beim Erhitzen sich entwickelnde Chlor das Gold oberflächlich ätzt und so mattiert.

e) Eisen. Gegenstände aus Eisen oder Stahl werden nach vorhergegangener grober Reinigung und Entfettung weissgebrannt durch Eintauchen in mit etwas Kienruss gemischte, konzentrierte Salpetersäure. Nach erfolgter Einwirkung spült man mit reinem Wasser ab, bringt in Wasser, dem man etwas Soda zugesetzt hat, und wäscht zuletzt wieder mit reinem Wasser. Dann trocknet man in Sägespänen ab.

Da es trotz aller angewendeten Vorsicht beim Schmelzen und Giessen nicht möglich ist, in allen Fällen eine direkt zum Überziehen geeignete Gusshaut zu bekommen, so muss ein Vorbereitungs- und Dekapierungsprozess den Fällungs- oder Färbungsarbeiten vorhergehen. Harte Güsse, die beim Abbrechen oder Abschneiden der Gusstrichter und Lüfte weisse, splittrige oder gar blättrige Texturen zeigen, müssen getempert, mindestens ausgeglüht werden. Ein vorsichtiges Glühen in Eisen oder Zinkoxyd kann auf die oberflächliche Entfernung des Kohlenstoffs einwirken. Darauf muss ein vollständiges Ciselieren und Überarbeiten erfolgen, sobald es sich um Kunstguss-Waren handelt, während Produkte geringerer Qualität einfach abzubeizen und mit Kratzbürsten zu behandeln sind.

Verbietet sich das Tempern oder Ausglühen aus verschiedenen Gründen, so muss die Gussware einfach gebeizt werden, obwohl der Erfolg kein sicherer ist. Nur ganz fein-

körniges und durch Zähigkeit ausgezeichnetes Eisen von hackigem Bruch giebt durch Abbeizen und Scheuern eine nahezu geschlossene, metallische Textur; sobald die Graphitausscheidung eine über 0,5 mm gehende ist, wird die Textur schon zu locker, um spätere metallische Fällungsüberzüge sicher und fest zu tragen. Das Beizen geschieht gewöhnlich mit verdünnter Schwefelsäure, seltener mit anderen Säuren, obwohl sich Salzsäure in bestimmter Verdünnung ganz ebenso verhält, wie Schwefelsäure. Der Grad der Verdünnung lässt sich nicht feststellen, da sich die verschiedenen Eisensorten auch verschieden beizen. Im allgemeinen wendet man $^1/_6$ bis $^1/_5$ Säure auf $^5/_6$ bis $^4/_5$ Wasser an; bringt man die getemperten Sachen noch warm in das Bad, so springen die etwa vorhandenen Oxyde leichter ab und der Angriff geschieht schneller. Die Zeit des Beizens ist durch Herausnehmen, Abspülen und Prüfung der Oberfläche zu bestimmen.

Man schreibt auch vor, als Vorbereitung zum chemischen Bronzieren des Gusseisens solle man die Ware, nachdem sie ciseliert und überarbeitet ist, mit Weinstein putzen und scharf abbürsten.

Die der Beize und Reinigung unterworfen gewesenen Gusswaren müssen, um ein empfindliches Rosten zu verhüten, sofort gespült, in Weinsteinlösung gelegt und weiter behandelt werden. Ein Trocknen und Aufbewahren ist gewagt; es ist besser, sofort den Metallüberzug herzustellen.

Polierte Gegenstände aus Stahl beizt man in einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kali ab. Die Lösung darf nur so konzentriert sein, dass die hineingebrachten Gegenstände keine Gasblasen hervorrufen. Dann berührt man die Gegenstände mit einem Streifen Zinkblech, wodurch sogleich Entwickelung von Wasserstoff auftritt. Man lässt die Gegenstände solange im Bade, bis der Glühspan oder der Rost verschwunden sind.

Eisenguss kann man am besten in 1 % Schwefelsäure, Stabeisen in 10 % Schwefelsäure, Stahl auch in ca. 20 % Salzsäure abbeizen.

f) Blei, Zinn oder deren Legierungen kommen selten zum Färben. Sollte dies der Fall sein, so genügt hier meistens nach dem Entfetten mit Sodalösung, Bürsten und Kratzen der Gegenstände mit geeigneten Bürsten und Abscheuern mit reinem Sande.

g) Aluminium. Gegenstände aus Aluminium werden mit verdünnter Ätzkali-Lauge behandelt, worauf die Oberfläche des Gegenstandes sofort einen lebhaften Glanz erhält. Man spült

die anhaftende Lauge gut mit Wasser ab und trocknet dann mit einem Tuche. Zum Weissbeizen von Aluminium eignet sich nach den Mitteilungen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft am besten eine ca. 10prozentige und mit Kochsalz gesättigte Natronlauge, welche, um eine schöne mattsilberähnliche Farbe des Metalles zu erzielen, stets heiss angewendet werden muss. Die Gegenstände bringt man zunächst etwa 15—20 Sekunden in die Lauge, nimmt sie wieder heraus, wäscht und bürstet sie ab. Hierauf beizt man nochmals und ungefähr eine halbe Minute lang, wobei an dem Metall eine lebhafte Gasentwicklung auftritt. Gutes Abwaschen, womöglich in fliessendem Wasser, ist unerlässlich, und empfiehlt es sich, die Gegenstände zuletzt mit Sägespänen abzutrocknen. Kupferhaltiges Aluminium lässt sich mit dieser Lauge ebenfalls sehr schön weiss beizen. Dieses Metall wird in der Beize zuerst braun bis schwarz und erreicht seine eigentliche Farbe erst, wenn man es nach dem Abwaschen kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure taucht, dann wiederum gut wäscht und wie oben gut trocknet. Aluminiumlegierungen werden wie Kupferlegierungen behandelt. Aluminiumbronze taucht man zuerst am besten in verdünnte Schwefelsäure von 30° Bé, hierauf in konzentrierte Salpetersäure.

II. Teilweises Decken mit Lack.

Sollen nur Teile eines Gegenstandes gefärbt werden, andere dagegen ungefärbt bleiben, so muss man diejenigen Teile, welche man ungefärbt lassen will, mit einem Firnis überziehen, welchen man dann nach erfolgter Färbung mittelst eines Lösungsmittels, z. B. Terpentinöl, wieder entfernen kann. Das Gleiche ist der Fall, wenn ein Gegenstand verschieden gefärbt werden soll. Man deckt da auch zuerst die einen Teile mit Firnis, färbt dann, entfernt nach dem Färben den Firnis, deckt dann jetzt die gefärbten Stellen und legt sie in das neue Färbebad.

Als Decklack für diese Zwecke benützt man nachstehende Lösung, welche mittelst eines feinen Pinsels aufgetragen wird. Wenn gut getrocknet, widersteht dieser Lack sauren, alkalischen, sowie auch erwärmten Färbungsflüssigkeiten.

Man schmilzt

200 Gramm Asphalt,
200 " Wachs,
200 " Kolophonium

zusammen und löst die geschmolzene Masse in 1 Kilo Ter-

pentinöl unter Erwärmen auf. Die Lösung ist dann zum Gebrauche fertig und wird wegen der Verdunstung des Terpentinöls in gut verschlossener Flasche aufbewahrt. Nach Langbein verdient nachstehende Zusammensetzung den Vorzug:

40 Teile gelbes Wachs,
40 „ Asphalt,
10 „ schwarzes Pech,
10 „ weisses Burgunderpech

werden geschmolzen und während des Schmelzens noch 40 Teile gepulverter Asphalt zugesetzt. Man lässt nun schmelzen, bis eine Probe, die man zum Erkalten auf einen Stein tropfen lässt, beim Biegen zerbricht. Man giesst dann die Mischung in kaltes Wasser und löst in 300 Teilen Terpentinöl.

Sehr gute Decklacke erhält man, besonders für heisse Bäder, nach folgenden Vorschriften:

1. Man löst 300 gr Dammar in 900 gr Terpentinöl und rührt mit dieser Lösung 200 gr Russ an.

2. Man schmilzt in einem kupfernen Kessel auf dem Gaskocher 1 kg ausgesuchten Mastix. Ist der Mastix vollständig geschmolzen, so dreht man das Gas aus und setzt unter sehr eifrigem und schnellen Umrühren 900 gr vorher etwas angewärmtes franz. Terpentinöl allmählich zu, in dem sich dann der Mastix vollständig löst. Man giesst die Lösung noch heiss durch Gaze und setzt $^1/_2$ kg besten syrischen Asphaltlack zu und mischt noch heiss durch kräftiges Umschütteln. Auf diese Weise ist bei der Bereitung auch einer Entzündung des Lackes und jeder Feuersgefahr vorgebeugt. Der Lack muss gut dick sein und darf als Tropfen nicht ablaufen.

In manchen Fällen kann man auch umgekehrt verfahren, z. B. den ganzen Gegenstand färben und dann die ungefärbt sein sollenden Stellen wieder wegpolieren.

III. Letzte Behandlung vor dem Färben.

Können die blank gebeizten Metallgegenstände nicht gleich gefärbt werden, dann legt man sie, um ein Anlaufen zu verhindern, zweckmässig in eine Lösung von 25 gr Weinstein in 5 Liter Wasser. Direkt vor der Färbung taucht man die Gegenstände vorteilhaft in eine Mischung aus gleichen Teilen Weingeist und Wasser, wodurch ein leichteres Benetzen und Anhaften der Färbungsflüssigkeit und eine Entfernung der anhängenden Luftbläschen bewirkt wird.

D. Behandlung der gefärbten Gegenstände.

Nach der Färbung werden die Gegenstände aus dem Färbebad genommen, mit viel reinem Wasser gespült und dann, wenn bei dem speziellen Färbeverfahren nichts anderes erwähnt ist, schnell zwischen reinen Sägespänen trocken gerieben. In der Regel erscheinen nach dem Trockenreiben die Färbungen dunkler, als sie auf dem noch nassen Gegenstande wahrgenommen werden.

Wenn Metallgegenstände chemisch gefärbt, die Oberfläche derselben also verändert und in entsprechend gefärbte chemische Verbindungen übergeführt wurde, so erscheinen dieselben gewöhnlich, wenn sie nicht gerade hochpoliert waren, mit einem gewissen matten, kalten Tone und einem oft nichts weniger als metallischen Aussehen. Durch geeignete Nachbehandlung erhält man ein schönes Ansehen, einen gewissen Metallglanz und damit einen wärmeren, ansprechenderen Farbenton. Deshalb ist diese Nachbehandlung von grosser Wichtigkeit, und können dadurch Gegenstände mit einiger Geschicklichkeit und Handfertigkeit bedeutend gewinnen, so dass man oft kaum glauben möchte, dass die Färbung zweier vollständig auf dieselbe Weise behandelter Gegenstände, wovon der eine blieb, wie er aus dem Bade kam, der andere aber noch geeignet nachbehandelt wurde, auf gleiche Art nach demselben Verfahren hergestellt worden sei.

Es rührt dies gewiss davon her, dass nach der Färbung die durch dieselbe veränderten kleinsten Teilchen der Metalloberfläche eines gewissen Zusammenhanges und einer gewissen Ordnung in ihrer Lagerung entbehren, wodurch sie unserem Auge eine optisch nicht kontinuierlich wirkende, somit matte Fläche darbietet.

Erst durch Bürsten etc. werden die Teilchen in eine gewisse Ordnung nebeneinander gelagert, in Zusammenhang gebracht, woraus sich dann die ruhigere, wärmere Wirkung auf unser Sehorgan erklären lässt.

Ausserdem gewährt die Nachbehandlung der gefärbten Metalloberfläche einen gewissen Schutz vor atmosphärischen Einflüssen.

Vor allem werden die gefärbten Gegenstände je nach Erfordernis mit weicheren oder härteren Bürsten (Borsten- oder auch Metallbürsten) gehörig durchgearbeitet; soll der Gegenstand matt bleiben, d. h. soll er keinen besonderen Glanz annehmen, so behandelt man denselben nach dem Bürsten je nach der Farbe desselben mit einer von den unter dem Namen „Zapon“ (farblos),

Brassolin (braun) oder Negrolin (schwarz) im Handel befindlichen Celluloidlösungen.

Diese vortrefflichen Lacke erteilen den Metallgegenständen nach dem Trocknen einen soliden Überzug von Celluloid, welcher sehr beständig, in fast allen hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten unlöslich ist und sich mit Seifenwasser abwaschen lässt. Eine matte Fläche behält durch diesen Überzug das matte Ansehen, eine glänzende Fläche behält ihren Glanz; auch haben diese Lösungen den Vorteil, dass sie nach dem Eintrocknen keine Ränder und Ablaufstellen zeigen. Der Überzug ist ferner sehr hart, nicht klebrig und äusserst beständig. Beim Gebrauch wird der Gegenstand schwach angewärmt und entweder mit einem Pinsel oder mittelst Eintauchen zaponiert. Ist eine der Celluloidlösungen zu dick geworden, so wird sie mit einer eigenen, im Handel befindlichen Verdünnungsflüssigkeit verdünnt; in einer solchen werden auch die Pinsel aufbewahrt, damit sie nicht eintrocknen. Um dem Gegenstand einen warmen Ton zu geben, ohne dass derselbe aber einen besonderen Glanz erhält, bedient man sich am besten des Wachses oder Ceresines. Entweder in der Weise, dass man die Gegenstände mit Bürsten bearbeitet, welche man öfters über Wachs oder Ceresin gestrichen hat, was besonders bei verkupferten und gefärbten Figuren den Vorteil hat, dass hierdurch die hervorragenden Stellen von den Tiefen, z. B. Falten eines Gewandes an einer Figur, passend unterschieden werden können, indem man eben erstere mehr bürstet als letztere, wodurch die Tiefen dunkler und etwas matter, die hervorragenden Stellen dagegen heller und glänzender erscheinen. An Stelle des Wachses in kompakter Form bedient man sich für gewisse Fälle auch nachstehender Zusammensetzungen, von denen I. gleichmässig mit einem Pinsel auf den Gegenstand aufgetragen, II. und III. mittelst einer Bürste oder einem wollenen Tuche aufgetragen und trocken gebürstet werden.

I. 1 Teil Bienenwachs gelöst in
15 Teilen Benzol.

II. 1 Teil Kernseife
3 Teile japanisches Wachs
20 „ Wasser

werden zusammen gekocht und dann unter öfterem Umrühren erkalten gelassen.

III. 1 Teil Bienenwachs wird in
2 Teilen heissem Terpentinöl gelöst.

Sollen die Gegenstände einen besonderen Glanz erhalten, so benützt man je nach Bedarf nachstehende erfahrungsgemäss brauchbare Lacke und Firnisse*). Dieselben werden auf die wenigstens Zimmerwärme besitzenden Gegenstände in dünner Schichte aufgetragen und können eventuell zur Erhöhung oder Nuancierung der unterliegenden Schichte gefärbt werden, z. B. gelb mit Pikrinsäure, rot mit Drachenblut, ebenso durch spirituslösliche Anilinfarben u. s. w.

Als einfachsten Lack für Metallgegenstände bedient man sich einer Schellacklösung in Weingeist, der man, um das Sprödewerden zu verhindern, etwas Ricinusöl zusetzen kann.

1. **Metall-Lack:**

100 Gramm guter, gebleichter, grob gepulverter Schellack,
500 „ Alkohol, 90—96 %

werden in eine gut verschliessbare Flasche gegeben und unter öfterem Schütteln so lange stehen gelassen, bis alles gelöst ist. Man lässt dann ein paar Tage absetzen und filtriert. Zu dem Filtrate giebt man ca. 20 Tropfen Ricinusöl.

Manche setzen auf obige Menge noch 2 Gramm in wenig Weingeist vorher aufgelöste Borsäure zu.

2. **Lack** nach **R. Kayser:**

200 Gramm gebleichter Schellack
800 „ Alkohol, 96 %
100 „ Elemi
25 „ venetian. Terpentin.

3. **Biegsamer Lack** nach **R. Kayser:**

100 Teile weingeistige Schellacklösung nach 1.
5 „ venetian. Terpentin
20 „ Spiköl.

4. **Farbloser Lack:**

125 Gramm Sandarac
200 „ Alkohol, 96 %
20 „ Campher
35 „ venetian. Terpentin.

---

*) Die Bezeichnungen „Lack“ und „Firnis“ werden häufig verwechselt. Firnis bedeutet eigentlich gekochtes Leinöl. Man bezeichnet aber auch Harzlösungen, die mit gekochtem Leinöl versetzt sind, als Firnis.

Unter Lacken aber versteht man reine Harzlösungen, gleichviel ob das Harz in Weingeist oder in Terpentinöl gelöst ist, aber ohne jeden Zusatz von fettem Firnis.

Sehr gute Dienste leistet auch der von mir angegebene Firnis:

5. **Metallfirnis** nach **G. Buchner:**

80 Gramm harzsaures Manganoxydul
170 „ Benzol
50 „ Copalfirnis.

Diesen Firnis kann man beliebig mit in Benzol löslichen, sog. „Anilinfettfarben“ (10—15 Gramm auf obige Menge) färben.

Nach E. Campe lässt sich ein vortrefflicher Metall-Lack, welcher mit Anilinorange (goldgelb) oder mit Geraniumrot versetzt, einen schönen Goldlack giebt, wie folgt darstellen:

Guter Manillakopal wird zerschlagen, mit verdünnter Pottaschenlösung ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert, das Pulver ausgebreitet und ca. 14 Tage an einem staubfreien, temperierten Orte liegen gelassen. Von diesem, durch die vorhergehende Operation in Weingeist leicht löslichen Kopal werden 60 Gramm nebst 60 Gramm Mastix, 60 Gramm weissem Schellack mit 1 Kilo 96 % Alkohol ca. 14 Tage digeriert, dann 15 Gramm Terpentin und 1 Gramm krystallisierte Borsäure zugesetzt. Man lässt absetzen, filtriert dann und löst, wenn man den Lack, zur Nuancierung der vorausgegangenen Metallfärbung gefärbt, anwenden will, im Filtrat 50 Gramm der entsprechenden weingeistlöslichen Anilinfarbe. Der Lack hat einen sehr guten Glanz und ist nach dem vollständigen Trocknen nicht klebend.

II. Spezieller Teil.

A. Chemische Metallfärbung.*)

1. Färbungen, welche auf der Erzeugung eines äusserst dünnen, zusammenhängenden und festhaftenden Niederschlages eines anderen Metalls oder einer Legierung auf der Oberfläche des betreffenden Metallgegenstandes beruhen. (Eintauch-, Ansiede-, Anreibe- und Kontaktverfahren.)

Um nicht bei jedem einzelnen Metalle die im grossen Ganzen für die verschiedenen Metalle ziemlich gleichen Methoden der hier in Betracht kommenden Färbungen wiederholen zu müssen, fasste ich hier gleich alle die Färbungen zusammen, welche durch Erzeugung einer dünnen, doch zusammenhängenden und festhaftenden Metallschichte auf einem anderen Metalle erzielt werden, gleichviel, ob der Niederschlag direkt als Färbung dient, oder ob derselbe nur ein Übergangsglied ist. Während man z. B. Teile eines Messinggegenstandes zur Färbung mit einem dünnen Silberüberzuge versehen kann, schlägt man auf Messinggegenständen öfters eine dünne Schichte Kupfer nieder, um erst letztere wieder zu färben.

Während einige elektropositive Metalle, z. B. Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, die elektronegativen Metalle (Gold, Silber, Quecksilber) aus den verdünnten Lösungen ihrer Salze direkt ohne weiteres als dünne, zusammenhängende Schichte auf sich niederschlagen (Tauch- oder Ansiedeverfahren), indem durch einen

*) Auch das Färben oder Bronzieren der Metalle durch „Beizen" genannt.

einfachen chemischen Prozess die beiden Metalle ihre Plätze wechseln, das eine sich aus der Lösung ausscheidet, das andere sich an Stelle des ersteren auflöst, geht bei anderen, weniger elektropositiven Metallen dieser Prozess erst vor sich, wenn sie von einem stark elektropositiven Metalle (z. B. Zink) berührt werden, indem hier durch Auftreten eines galvanischen Stromes die chemische Wirkung des einen Metalles unterstützt wird. (Metallniederschlag durch Kontakt.) Beide Arten der Erzeugung eines dünnen Metallniederschlages sind leicht zu bewerkstelligen; es ist jedoch dabei notwendig, sich genau an die nachstehend angegebenen Vorschriften und Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen zu halten, da sonst wohl eine Metallabscheidung vor sich geht, aber nicht in der gewünschten Form eines dünnen, zusammenhängenden, festhaltenden Überzuges, sondern z. B. bei konzentrierteren Lösungen, infolge der zu raschen Zersetzung und Ausscheidung, das Metall als nicht zusammenhängendes Pulver oder doch sehr krystallinisch ausfällt.

Die Fällung der Metalle aus ihren Salzlösungen durch andere Metalle, welche ja bei der Metallfärbung eine grosse Rolle spielt, findet in nachstehender Tabelle von Fischer ihre Darstellung. Dieselbe gilt für die meisten der gebräuchlichsten Salze. In der oberen Horizontalreihe sind die reduzierbaren, in der vorderen Vertikalreihe die reduzierenden Metalle verzeichnet. Ein + giebt an, dass die Reduktion, also die Fällung oder ein Metallniederschlag erfolgt, ein — giebt das Gegenteil an.

Wenn bei den nachstehenden Vorschriften „Zinkkontakt“ vorgeschrieben ist, so geschieht dies einfach dadurch, dass man ein Zinkstäbchen oder einen dünnen Zinkblechstreifen soweit in die Flüssigkeit taucht, dass der zu färbende Gegenstand sicher davon berührt wird.

Für Zwecke der Färbung gelingt es auch, dünne Schichten von Legierungen, z. B. Messing auf anderen Metallen durch Eintauchen oder Kontakt niederzuschlagen.

Sollte jemand diesen Tauch- und Ansiede-, sowie Kontaktverfahren die galvanisch erzeugten Metallniederschläge, die sich beliebig dünner oder dicker machen lassen, vorziehen, so verweisen wir hier für diese Arbeiten auf das im gleichen Verlage erschienene Buch: „Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung“ von H. Steinach und G. Buchner.

	Gold	Osmium	Iridium	Platin	Palladium	Rhodium	Silber	Tellur	Quecksilber	Arsen	Antimon	Kupfer	Wismuth	Blei	Zinn	Nickel	Eisen
Zink	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
Kadmium	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
Eisen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—
Zinn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Blei	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Kobalt	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	—	—
Kupfer	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Wismuth	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Mangan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Nickel	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Antimon	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Arsen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Quecksilber	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Uran	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tellur	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Silber	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Palladium	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Thallium	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	—	+	—	+	—	—	—

a) Färben von Zink, Zinn, Eisen, Stahl, Messing und Aluminium durch einen dünnen Kupferniederschlag.

1. **Zinkgegenstände** lassen sich durch blosses Eintauchen in eine Lösung von: 1 Teil Kupfervitriol in 19 Teilen Wasser und 1 Teil Salmiakgeist (0,91 sp. Gew.), schön und gleichmässig, dabei auch festhaftend und dauerhaft verkupfern.

Besonders schöne Resultate erhält man nach meinen Erfahrungen, wenn man zu dieser Lösung pro Liter 80,0 Gramm Weinsäure zusetzt und dann Salmiakgeist, bis eben schwachalkalisch geworden.

Setzt man der Lösung Weinsäure zu, so dass die Flüssigkeit sauer ist, so werden damit Eisen und Messing, letzteres mit Zinkkontakt, schön und festhaftend verkupfert.

Eine weitere, sehr brauchbare Verkupferung auf Zink erhält man nach nachstehenden Vorschriften, durch Anwendung einer Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxyd in weinsteinsaurem Kali.

Nach der von Lüdersdorff angegebenen*), von Langbein

*) Die ursprüngliche Vorschrift von Lüdersdorff nimmt 12 Teile Weinstein, 1 Teil kohlensaures Kupfer, 24 Teile Wasser, 3,5 Teile Kreide.

modifizierten Vorschrift werden in 10 Liter Wasser, welches auf ca. 60° C. erwärmt wurde, 1 Kilo gereinigter, gepulverter Weinstein und 300 Gramm käufl. kohlensaures Kupferoxyd eingetragen und solange auf der oben angegebenen Temperatur erhalten, bis die von der Zersetzung des kohlensauren Kupferoxydes herrührende Kohlensäure-Entwickelung aufgehört hat; nun fügt man solange in kleinen Anteilen und unter beständigem Umrühren reinen, kohlensauren Kalk hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Aufbrausen mehr stattfindet. Man hat jetzt eine ca. 1,8% Kupfer enthaltende Flüssigkeit von weinsaurem Kupferoxyd-Kali und einen Bodensatz von weinsaurem Kalk. Man filtriert nun ab; die ca. 10 Liter betragende Flüssigkeit dient zum Verkupfern von Zink durch blosses Eintauchen. Man legt die gereinigten Gegenstände einfach in die Flüssigkeit, so dass dieselben ganz damit bedeckt sind. Der Niederschlag erfolgt sogleich und nimmt im Verlaufe von einigen Minuten mehr und mehr an Farbe zu, bis endlich das Maximum erreicht ist, d. h. bis die Kupferfarbe am schönsten ist. Vor Eintritt dieses Punktes soll man den Gegenstand nicht herausnehmen. Mit dieser Verkupferungsflüssigkeit kann man auch durch Einreiben verkupfern, man braucht sie nur dann mit Schlemmkreide zu mischen, so dass ein flüssiger Brei entsteht.

Auch Eisen und Stahl können in dieser Flüssigkeit schön verkupfert werden, ebenso Zinn, doch ist bei diesen Metallen Zinkkontakt notwendig.

J. Hess giebt an Stelle der vorstehenden Lösung folgende Verkupferungsflüssigkeit für Zink an:

227 Gramm gepulverter Weinstein werden mit
286 „ krystallisierter Soda in 1 Liter Wasser gelöst

und zu dieser Lösung nach und nach eine solche von 126 Gramm Kupfervitriol in 1 Liter Wasser zugegeben. Man lässt den nun entstandenen hellbläulichgrünen Niederschlag absetzen, giesst soviel als möglich die überstehende Flüssigkeit ab und fügt zu dem den Niederschlag bildenden weinsauren Kupferoxyd ½ Liter Ätznatron-Lösung von 16° Bé zu. Die lasurblaue Flüssigkeit dient als Verkupferung.

Weil giebt für Tauch- (Zink) und Kontaktverkupferung (andere Metalle) folgende Lösung an:

Man löst 150 Gramm Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) und 80 Gramm 60% Ätznatron in 400 Gramm Wasser und

giesst in diese Lösung eine solche von 30 Gramm Kupfervitriol in 400 Gramm Wasser und verdünnt sodann zu 1 Liter.

Nach Bacco wird zum Verkupfern von Zink eine Kupfercyanür-Cyankaliumlösung angewendet. Eisen verkupfert sich darin mittelst Zinkkontakt.

Man nimmt eine kaltgesättigte Kupfervitriol-Lösung (40 Teile Kupfervitriol auf 100 Teile Wasser) und fügt eine Lösung von Cyankalium zu, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst hat.

Da sich hierbei Blausäure resp. Cyan entwickelt, muss man diese Operation im Freien oder unter einem gutziehenden Kamin ausführen. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man dann den zehnten Teil ihres Volumens Salmiakgeist hinzu und verdünnt mit Wasser, dass die Dichte der Lösung 8° Bé. beträgt. Will man eine cyankaliumhaltige Lösung zum Anreiben benützen, so bedient man sich mit Vorteil nachstehender Zusammensetzung:

10 Teile Kupfervitriol, gelöst in
50 Teilen Wasser, gemischt mit
13 „ Cyankalium in
50 „ Wasser,

verdickt mit 100 Teilen weissem Thon.

Auch folgende Lösung giebt gute Resultate: Man löst einerseits 160 Gramm Cyankalium, 300 Gramm Natronlauge, 200 Gramm Natriumsulfit in 640 Gramm Wasser, anderseits 200 Gramm Kupfervitriol in 800 Gramm Wasser und setzt dann 200 Gramm Salmiakgeist hinzu. Beide Lösungen werden gemischt. Ohne Salmiakgeist verkupfert die Lösung nicht.

(Durch Zusammenschmelzen von Kupfervitriol, Cyankalium, Ätznatron zu gleichen Teilen mit etwas Wasserzusatz kann man eine feste Masse erhalten, mit der sich durch Anreiben auf dem befeuchteten Zink eine schöne Verkupferung herstellen lässt).

2. **Eisen- und Stahlgegenstände** verkupfert man sehr gut durch nachstehende Verfahren:

Nach Gräger bestreicht man mittelst eines Pinsels den blanken Gegenstand mit einer Lösung von 2 Teilen Salzsäure, 2 Teilen Wasser, 1 Teil Zinnchlorür (Zinnsalz) und unmittelbar darauf mittelst eines Pinsels mit einer Kupferlösung, welche man durch Lösen von 1 Teil Kupfervitriol in 16 Teile Wasser und Hinzufügen von soviel Salmiakgeist, dass sich

der anfangs entstandene hellblaue Niederschlag zu einer klaren lasurblauen Flüssigkeit gelöst hat, erhält.

Nach Elsner erhält man auf Gusseisen einen schönen, polierbaren Kupferüberzug, wenn man einen feuchten Niederschlag von Kupferoxydhydrat (Erhalten durch Fällen einer Kupfervitriol-Lösung mittelst Ätznatronlauge und Sammeln des Niederschlages auf einem Filter) in einer konzentrierten Lösung von schwefligsaurem Natron löst. Am einfachsten und raschesten lässt sich auf Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen eine festhaftende Kupferschichte erzeugen, wenn man nach Stölzel die blanken Gegenstände unter Anwendung einer Bürste mit harten Borsten mit Weinsteinpulver, welches mit Kupfervitriollösung durchtränkt ist, scharf bürstet.

Kleinere Stahl- und Eisenwaren sollen oft mit einem hauchdünnen Kupferüberzug versehen werden, um ihnen ein gefälligeres Aussehen zu erteilen, ohne dass Ansprüche an die Solidität der Verkupferung gemacht werden. Man kann sich hierzu einer Kupferbeize aus 1 Liter Wasser, 50 Gramm Kupfervitriol und 50 Gramm reiner konzentrierter Schwefelsäure ev. unter Zusatz von Weinstein bedienen, in welche die fett- und oxydfreien Eisen- oder Stahlartikel eingetaucht und sogleich mit viel Wasser abgespült und getrocknet werden. Taucht man zu lange ein, so scheidet sich Kupfer pulverig ab und haftet nicht. Schreibfedern aus Stahl, Nadeln, Hefte, Ösen aus Eisen oder Stahl kann man auf die Weise verkupfern, dass man diese Kupferbeize mit dem doppelten Quantum Wasser verdünnt und diese mit den Artikeln zusammen in einer hölzernen Trommel rotieren lässt.

Noch erwähne ich die empfohlene Pinselverkupferung für Eisen und Stahl, die sich besonders für sehr grosse, sonst schwer zu handhabende Gegenstände empfehlen dürfte. Der Kupferüberzug kann aber auch naturgemäss nur sehr dünn ausfallen und daher dem Grundmetalle wenig Schutz gegen atmosphärische Einflüsse bieten.

Bei Anwendung dieses Verfahrens hat man sich zunächst zwei entsprechende grosse Gefässe zu halten, jedes mit einem Pinsel, welcher bei nicht zu grossen Gegenständen zweckmässig so breit zu nehmen ist, dass man mit nur einmaligem Überziehen die ganze Fläche des Arbeitsstückes trifft. In dem ersten Gefäss hält man sich eine Lösung von Ätz-Natron, welche

stark gesättigt sein kann; in dem zweiten Gefäss eine ebenfalls stark gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupfer.

Zur Ausführung der Verkupferung nimmt man einen Pinsel voll von der ersten Lösung und überzieht damit den vorher wohlgereinigten Gegenstand sehr gleichmässig. Sodann nimmt man einen Pinsel voll von der Kupferlösung und überzieht ebenfalls recht gleichmässig. Dadurch setzt sich sofort eine Kupferhaut auf dem Gegenstande fest an. Man hat dabei hauptsächlich darauf zu achten, dass der Pinsel nicht zu voll genommen wird, und dass man die einmal getroffenen Stellen nicht nochmals trifft, da sonst die Kupferschichte nicht so gut hält.

Zur Ausführung dieser Verkupferung gehört etwas Übung, doch lässt sich diese bald aneignen, so dass man auch grössere Gegenstände in dieser Weise behandeln kann.

3. **Messing** verkupfert man, indem man die Gegenstände in eine 3—4% Kupfervitriollösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, legt und dieselben mit Eisen oder Zink in Berührung bringt. Nach erfolgter Verkupferung spült man mit Wasser tüchtig ab und trocknet sorgfältigst mit Sägespänen ab.

Nach dem Verfahren der „Deutsch-Österr. Mannesmannröhrenwerke“ wird auf

4. **Aluminium** durch Ansieden ein Kupferniederschlag auf folgende Art erzeugt:

a) Man löst 1 Teil Kupfer-Chlorid in 8—12 Teilen Wasser und bringt den gereinigten, noch feuchten Aluminiumgegenstand in die auf ca. 50° C. erhitzte Lösung. Er überzieht sich rasch mit Kupfer. Ein Zusatz von 2 Teilen Chlorkalium erweist sich zweckdienlich.

b) Man versetzt eine konzentrierte Kupfersulfatlösung mit einer $^1/_2$—2% Kaliumchloratlösung und legt die Gegenstände in die siedende, mit gleichem bis doppeltem Volumen verdünnte Lösung. Man erhält so eine dünne Kupferschichte.

b) Färben von Zink, Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Blei, Bronze durch einen Zinn-Niederschlag.

1. Zum Verzinnen von **Zink** durch Eintauchen oder Anreiben bedient man sich nach Lüdersdorff folgender Vorschrift:

Man erhitzt ein Gemisch von 20 Teilen gepulvertem Weinstein, 10 Teilen Zinnchlorid und 50 Teilen Wasser einige Zeit, d. h. bis zur vollständigen Lösung auf ca. 60° C. Legt man die Zinkgegenstände in diese Lösung, so nehmen sie nach wenigen Sekunden ein graues, missfarbiges Aussehen an, und

dies ist der Zeitpunkt, die Operation zu beendigen. Man nimmt heraus und reibt oder bürstet die Gegenstände, ohne vorher abzuspülen, so lange ab, bis dieselben vollkommen weiss und glänzend erscheinen. Es ist dies in wenigen Minuten geschehen, und die Gegenstände erscheinen dann mit einem fast silberweissen Überzuge versehen.

Man kann auch gleich durch Anreiben einen Zinnüberzug herstellen, indem man die Zinnlösung mit soviel reinem Sande versetzt, dass sie einen flüssigen Brei bildet, und mit diesem die Gegenstände abreibt oder bürstet. Auch hier erfolgt der erste Anfall des Zinns mit grauer Farbe, die jedoch unter dem Reiben gleich wieder verschwindet.

Mit obiger Zinnlösung können auch Kupfer, Messing, Eisen und Blei verzinnt werden, wobei aber Zinkkontakt nötig ist; will man anreiben, so setzt man einfach der breiartigen Mischung etwas Zinkpulver zu.

2. Gegenstände von **Messing, Bronze** oder **Kupfer** verzinnt man durch folgenden Sud:

16 Teile Ammoniakalaun, 1 Teil Zinnsalz (Zinnchlorür) löst man in 300 Teilen Wasser auf und erhitzt zum Kochen. Alsdann legt man die zu verzinnenden Gegenstände in das Bad ein. Ist das Bad durch den Gebrauch erschöpft, so giebt man wieder etwas Zinnsalz zu, doch nicht mehr als auf obige Menge, höchstens 1 Teil.

Hiller hat einen alkalischen Zinnsud aus:

30 Gramm Zinnchlorür, kryst.
60 Gramm Ätznatron
1 Liter Wasser

hergestellt, den Stockmeier mit Vorteil zum Verzinnen von Messingbrokat benützte.

Man löst das Ätznatron in $^1/_2$ Liter Wasser, das Zinnchlorür in $^1/_2$ Liter und giesst die letztere Lösung in die erstere. Das Verzinnen des Messingbrokates beansprucht deshalb ein besonderes Interesse, weil man auf diese Weise in den Stand gesetzt ist, auch solches mit Theerfarbstoffen zu färben, was ausserdem nur mit dem teueren Zinnbrokat möglich war. Messingbrokat lässt sich als solches nach entsprechendem Anbeizen nur mit grünen Theerfarbstoffen versehen; ist es aber verzinnt, so nimmt es die sämtlichen Theerfarbstoffe in gleicher Schönheit wie das Zinnbrokat an. Man verfährt in der Weise, dass man in den erhitzten Sud zunächst Zinnstückchen und das Messingbrokat

einträgt und dann mit einem Zinkstabe umrührt. Das Messingbrokat verzinnt sich alsdann momentan schön weiss; man giesst oder hebert den überstehenden Sud ab, wäscht zunächst mit reinem, dann mit schwefelsäurehaltigem und schliesslich wieder mit reinem Wasser. Gröbere Messingbronzepulver lassen sich auf gleiche Weise verzinnen, während die feinen Sorten leicht eine Einbusse an ihrem Glanze erleiden, zusammenbacken und einer erneuten Politur bedürfen.

3. Auf **Eisen** bringt man einen Zinnniederschlag durch folgenden Sud hervor, in den man die blanken Gegenstände einlegt.

10 Liter Wasser, 30 Gramm gepulverten Weinstein, 20 Gramm Zinnsalz (Zinnchlorür). Zuerst löst man den Weinstein in Wasser und fügt dann das in wenig Wasser gelöste Zinnsalz zu. Die Eisengegenstände werden dann mit Zink in Berührung gebracht.

Einen schönen, glänzenden Zinnüberzug erhält man nach R. Kayser, wenn man zu dem gewöhnlichen für Stahl und Eisen angewandten Weissud, bestehend aus Zinngranalien, Wasser und Weinstein, von Zeit zu Zeit etwas schwarzes Nickeloxyd zusetzt.

Nach Wegeler verfährt man behufs eines Zinnüberzuges auf Gusseisen, Schmiedeeisen, Stahl, Kupfer, Messing, Blei und Zink wie folgt:

Man stellt sich eine Lösung her von 1 Teil konzentrierter Zinnchlorür-Lösung und 10 Teilen Wasser. In diese Lösung bringt man die blanken Objekte, welche mit einem Zinkdraht oder Zinkstreifen locker umwickelt sind (bei Zink ist dies natürlich unnötig), 10 bis 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur. Ist der Gegenstand auf diese Weise verzinnt, so wird er nach dem Abspülen mit Wasser und Abbürsten mit der Stahlbürste getrocknet und eventuell noch mit Schlemmkreide geputzt.

Ein sehr empfehlenswertes, leicht auszuführendes Verfahren ist das von Stolba angegebene.

Hierzu ist nötig Zinkpulver, am besten der sog. Zinkstaub des Handels und eine Lösung von 10 Gramm Weinstein, 50 Gramm Zinnsalz in 1 Liter Wasser.

Man taucht dann einen Schwamm oder ein Läppchen in die Zinnlösung, überstreicht damit das zu verzinnende Objekt,

so dass es überall benetzt wird. Unterdessen hat man einige Messerspitzen Zinkpulver auf einer Glasplatte oder Teller ausgebreitet. Man nimmt nun etwas Zinkpulver mit demselben Lappen auf und streicht dasselbe durch kräftiges Reiben auf den zu verzinnenden Gegenstand. Die Verzinnung erscheint augenblicklich und man hat, um eine gleichmässige Zinnoberfläche zu erhalten, nichts weiter zu thun, als das Läppchen abwechselnd in die Zinnlösung zu tauchen und etwas frisches Zinkpulver zu fassen, auf den Gegenstand zu streichen etc. Das Zinnsalz wird hier durch das Zink zersetzt unter Abscheidung von Zinn, welch letzteres sich auf den zu verzinnenden Gegenstand bei vorstehender Behandlung ablagert. Nach der Verzinnung wird mit Wasser gespült und mit Kreide geputzt. Auf poliertem Messing und Kupfer ist diese Verzinnung fast so schön wie eine Versilberung und behält lange diesen Glanz.

c) Färben von Zink durch einen dünnen Messingniederschlag.

1. Nach Bacco benützt man hierzu eine Lösung von gleichen Teilen Kupfervitriol und Zinkvitriol und setzt derselben soviel Cyankaliumlösung (vorsichtig im Freien oder unter einem Abzug, da Cyan entweicht) zu, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Dann fügt man der Lösung den zehnten Teil ihres Volumens Salmiakgeist hinzu und verdünnt mit Wasser, bis das Ganze eine Dichte von 8° Bé zeigt. In diese Lösung legt man die gehörig vorbereiteten Zinkgegenstände, lässt sie 24 Stunden darin liegen, nimmt dann heraus, spült mit Wasser ab, wischt sie ab, worauf sie so glänzend sind, als ob sie poliert wären. Der Niederschlag haftet so fest, dass er kräftiges Reiben und selbst den Polierstahl verträgt.

Will man hellere Töne, so nimmt man statt gleichen Teilen Kupfer- und Zinkvitriol ein Teil von ersterem und 2 Teile von letzterem.

2. Nach Lüdersdorff erhält man auf Zink eine schöne Messingfarbe, wenn man der zum Verkupfern des Zinks dienenden Flüssigkeit (s. Seite 39) 3 bis 10 % Salmiak zusetzt, mit Kreide und Sand verdickt und anreibt. Bei 3 % Salmiak entsteht eine Tombakfarbe, bei Zusatz von 10 % reines Messinggelb. Der erste Anfall erfolgt hier mit dunkelbrauner Farbe, und diese verschwindet erst nach und nach unter dem

Reiben. Besonders aufangs weicht der dunklere Anlauf schwierig; hat indes die Schichte der Legierung etwas an Dicke zugenommen, so lässt er sich leichter anreiben, indem das dunkelfärbende Oxyd sich unter dem Reiben reduziert und als Legierung auf dem Zinke befestigt. Man hat hierbei darauf zu achten, dass man weder zu viel, noch zu wenig von dem Bronzierungsmittel anwendet. Wenn z. B. nach einer Minute fortgesetztem Reiben die Messingfarbe noch nicht zum Vorschein gekommen ist, woraus hervorgeht, dass man zu reichlich aufgetragen hat, so muss man dann blos mit einem Brei von Kreide, Sand und einer schwachen Lösung von neutralem, weinsaurem Kali weiterreiben, bis eine reine, vollkommene metallische Farbe auftritt.

Anstatt der oben erwähnten Flüssigkeit kann man auch eine Mischung von 10 Teilen gesättigter Salmiaklösung, 1 Teil kohlensaurem Kupferoxyd, Kreide und Sand zum Anreiben verwenden. Je nach Zusatz einer Lösung von neutralem weinsaurem Kali kann man den Ton der Legierung nuancieren. Diese Methode giebt gute Resultate. In nachstehender Flüssigkeit schlägt sich nach Lüdersdorff auf Zinkgegenständen, wenn diese 2 bis 3 Minuten in der Lösung verweilen, ein Überzug von warmer Messingfarbe nieder. 1 Teil Kupfervitriol, 1 Teil gereinigter Weinstein, 24 Teile Wasser werden zusammen bis nahezu zum Kochen erhitzt und dann zur Lösung des entstandenen, blau-grünen Niederschlages von weinsaurem Kupferoxyd mit 24 Teilen Natronlauge von 28° Bé versetzt (hergestellt durch Lösen von 1 Teil Ätznatron und 3 Teilen Wasser) und dann noch 48 Teile einer Lösung von weinsaurem Kali zugefügt. Wenn man die Gegenstände zu lange in der Flüssigkeit lässt, so erhält man einen Misston, den man durch Abreiben mit Kreide beseitigt. Dann werden die Gegenstände sorgfältig abgespült. Natürlich kann man, statt Kupfervitriol und Weinstein zu kochen, gleich von vornherein weinsaures Kupferoxyd anwenden. Statt 1 Teil Kupfervitriol wären dann 1,1 Teile weinsaures Kupferoxyd zu nehmen.

Will man die letztbeschriebene Flüssigkeit zum Anreiben benützen, so ändert man dieselbe ab, wie folgt:

1 Teil Kupfervitriol, 1 Teil Weinstein, 12 Teile Wasser, 12 Teile Lauge, 24 Teile weinsaure Kalilösung. So erhält man eine Tombakfarbe; setzt man noch 12 Teile Lauge zu, so ist die Färbung dem Messing entsprechend. Das Anreiben geschieht mit Kreide und mit nur wenig Sand. An-

fangs entsteht eine Anlauffarbe, die aber beim Reiben, wenn man nicht schon abgespült hat, wieder verschwindet*).

Diese von Lüdersdorff angegebenen Verfahren sind bei richtiger Ausführung als Färbeverfahren vollständig brauchbar. Hauptsache ist starkes Reiben mit einem reinen, wollenen Tuche.

3. Wenn man kupferne Gegenstände auf die später angegebene Weise verzinkt und dann dieselben in ein auf 140 bis 150° C. heisses Ölbad bringt, so legiert sich das Kupfer mit dem Zink, und man erhält eine tombakähnliche Färbung.

d) Färben von Zink und Eisen durch einen Niederschlag einer Legierung von Kupfer und Zinn (Bronze).

1. Wenn man nach Lüdersdorff 1 Teil Zinnchlorid, 24 Teile Wasser und 12 Teile Weinstein erhitzt und dann mit Kreide neutralisiert, so erhält man nach dem Erkalten eine Flüssigkeit, welche, mit der auf Seite 39 beschriebenen Verkupferungsflüssigkeit aus weinsaurem Kupferoxydkali gemischt und angerieben, auf Zink schöne Bronzetöne giebt. Doch gelingt es hier schwieriger, als bei Herstellung eines Messingüberzuges, eine reine Farbe zu erhalten.

2. Wenn man der Seite 43 beschriebenen Verzinnungsflüssigkeit 20 bis 30 % der oben angeführten Verkupferungsflüssigkeit zusetzt, so erhält man eine Lösung, welche, mit etwa dem zehnfachen Wasser verdünnt, auf Eisen eine Legierung von Kupfer und Zinn mit vorwaltendem Kupfergehalte erzeugt.

Die Gegenstände werden eingelegt, dürfen aber nicht zu lange in der Flüssigkeit verweilen, da sich sonst die Verkupferung wieder ablöst.

e) Färben von Messing durch einen Überzug von Britanniametall (Zinn-Antimon).

Nach Puscher löst man zu diesem Zwecke 45 Gramm gepulverten Weinstein, 4 Gramm Brechweinstein in 1 Liter heissem Wasser auf und setzt dieser Lösung 50 Gramm Salzsäure, 125 Gramm gepulvertes Zinn, 30 Gramm gepulvertes Antimon zu. Man erhitzt das Ganze in einem gut glasierten Gefässe zum Kochen und taucht die mit Britannia zu überziehenden Gegenstände hinein. Nach 1/4 bis 1/2 stündigem

*) Originalabhandlung von Lüdersdorff: Bayr. Kunst- und Gewerbeblatt des polytechnischen Vereins in München 1851. S. 708.

Kochen sind dieselben mit einem schönen, glanzvollen Überzuge versehen, der härter und dauerhafter ist, als ein gewöhnlicher Zinnüberzug.

f) Färben von Kupfer, Messing, Eisen, Silber u. s. w. durch einen dünnen Überzug von Antimon.

Hierzu bedient man sich der im Handel käuflichen Antimonchlorürlösung. Durch Eintauchen erhalten besonders Messinggegenstände eine schöne, stahlgraue, ins Bläuliche spielende Färbung durch metallisches Antimon.

Event. kann die Lösung mit verdünnter Salzsäure verdünnt werden.

Zu gleichem Zwecke verwendet Pfannhauser eine Lösung von 50 Gramm Schlipp'schem Salz in 1 Liter Wasser, wodurch auf Kupfer und Kupferlegierungen ein schön dunkelgrauer Antimonüberzug erzeugt wird, am besten bei einer Erwärmung auf ca. 70° C.

g) Färben von Kupfer, Messing, Silber, Eisen durch einen Niederschlag von Arsen.

Man taucht die blanken Metalle am besten in eine Lösung von 20 Gramm Arsensäure, 40 Gramm Salzsäure, in 800 Gramm Wasser, welche man auf ca. 50—60° C. erwärmt hat. Man erhält so einen schwarzen Überzug von Arsen, der nach dem Abspülen und Trocknen ziemlich fest haftet. Durch Berührung mit Zink erfolgt der Niederschlag in kürzerer Zeit und haftet noch fester.

h) Färben von Kupfer und Messing durch eine dünne Quecksilberschichte, welche besonders zum nachherigen Färben mittelst Schwefelammonium sehr geeignet ist.

Man taucht die blanken Gegenstände in eine der nachstehenden Lösungen:

1. 25 Gramm Quecksilberchlorid und 25 Gramm salpetersaures Ammoniak werden in 200 Gramm Wasser gelöst und hierauf Salmiakgeist zugegeben, bis sich der entstandene weisse Niederschlag gerade wieder löst.

2. 5 Gramm Cyanquecksilber,
   5 Gramm Cyankalium,
   1 Liter Wasser.

i) Färben von Kupfer und Messing durch einen dünnen Überzug von Kobalt.

Während das Vernickeln durch Berührung mit Zink nur unvollkommene Resultate ergiebt, gelingt die Kontaktver-

kobaltung von Kupfer- und Messingwaren leicht, wenn man sich nachfolgenden Bades bedient (Langbein):

Schwefelsaures Kobaltoxydul 10 Gramm,
Chlorammonium 20 Gramm,
Wasser 1 Liter.

Das Bad ist auf 40—45° C. zu erwärmen, und die gut entfetteten und decapierten Waren aus den genannten Metallen sind in Berührung mit einer nicht zu kleinen, blanken Zinkfläche in das Bad einzutauchen; für kleine Artikel kann man sich hierzu eines Siebes aus Zink bedienen. Nach 3—4 Minuten ist der Überzug stark genug, um ein kräftiges Putzen zu vertragen.

k) Färben von Kupfer, Messing, Stahl und Eisen durch einen dünnen Nickelüberzug.

1. Hierzu kann das von Stolba zur Kontaktvernicklung beschriebene Verfahren angewendet werden, welches in Folgendem besteht:

In einen blanken, kupfernen Kessel bringt man eine konzentrierte Chlorzinklösung nebst dem gleichen bis doppelten Volum Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt tropfenweise soviel reine Salzsäure zu, bis der durch Verdünnen der Chlorzinklösung mit Wasser entstandene Niederschlag verschwunden ist, worauf man eine Messerspitze Zinkpulver hinzubringt; dieser Zusatz bewirkt im Verlauf weniger Minuten, dass das Kupfer des Kessels, soweit es mit der Lösung in Berührung ist, sich verzinkt. Man bringt nun soviel Nickelsalz, am besten schwefelsaures Nickeloxydul, in den Kessel, dass die Flüssigkeit deutlich grün gefärbt erscheint, legt die zu vernickelnden Gegenstände und mit diesen kleine Zinkblechschnitzeln oder Zinkdrahtstücke derart ein, dass recht viele Berührungspunkte geboten werden, und setzt das Kochen weiter fort. Bei richtigem Verlauf des Prozesses sollen die Gegenstände sich nach 15 Minuten überall vernickelt zeigen; ist dies nicht der Fall, so muss man das Kochen fortsetzen, eventuell Zinkstückchen oder, wenn die Lösung nicht grün genug erscheint, neues Nickelsalz zusetzen. Damit der Prozess gelinge, sind verschiedene Bedingungen zu erfüllen. Die Metallgegenstände müssen ganz sauber entfettet sein, andernfalls setzt sich an den fettigen Stellen kein Nickel an. Die Lösung darf beim Kochen weder durch Ausscheidung von basischem Zinksalz trübe, noch durch freie Salzsäure sauer werden, sonst wird die Vernickelung matt und schwärzlich; es muss daher eine eintretende Trübung sofort

durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure, eine zu grosse Acidität durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron beseitigt werden. Die auf diese Weise vernickelten Gegenstände müssen gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Schlemmkreide geputzt werden.

Da bei diesem Verfahren an den Stellen, wo das zu vernickelnde Metall mit dem Zink in Berührung kommt, leicht Flecken entstehen, besonders wenn polierte Eisen- und Stahlgegenstände vernickelt werden sollen, so liess Stolba bei späteren Versuchen das Zink weg; aus dem Kontaktverfahren wurde also ein Ansiedeverfahren:

Man bringt zu einer 10 prozentigen Auflösung von reinem Chlorzink soviel schwefelsaures Nickeloxydul, dass die Lösung stark grün gefärbt wird, und erhitzt, am besten in einem Porzellangefässe, zum Kochen; sodann trägt man, unbekümmert um die sich einstellende Trübung durch Ausscheidung von basischem Zinksalz, die vollkommen entfetteten Gegenstände derart ein, dass sie sich möglichst wenig berühren und erhält unter Zusatz des verdampfenden Wassers 30—60 Minuten im Kochen. Die Nachbehandlung ist die gleiche, wie beim Kontaktverfahren angegeben; die Nickelschicht fällt natürlich sehr dünn aus.

Stahlobjekte, besonders aus gehärtetem Stahl, widerstehen dem Vernickeln durch Ansieden und zeigen sich selbst nach mehrstündigem Kochen noch nicht vernickelt. Verwendet man aber statt der 10 prozentigen Chlorzinklösung eine konzentrierte Lösung von Chlorzink, so soll die Vernickelung in einer halben Stunde erfolgt sein.

Für Zwecke der Färbung sind diese Verfahren vollkommen brauchbar, doch ist es erforderlich, die nach diesem Verfahren angesottenen Eisen- und Stahlwaren mehrere Stunden in Kalkwasser zu legen, um die Chlorzinklauge zu entfernen und ihrer späteren, rosterzeugenden Wirkung vorzubeugen. Die Vernickelung ist so dünn, dass sie dem Putzen mit kräftigem Druck nicht widersteht.

2. Nach G. Buchner kann man an Stelle der lästigen oxydbildenden Chloride essigsaures Ammonium anwenden und erhält mit folgender Lösung beim Ansieden (ca. 1/4 Stunde) einen vorzüglichen Nickelüberzug:

1 Liter gesättigte Nickelsulfatammoniumlösung
100,0 Gramm Ammoniumsulfat
100,0 „ Ammoniumacetat.

Will man Messing in dieser Lösung vernickeln, dann ist Eisenkontakt nötig.

3. Kocht man eine Lösung von 250 Gramm schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammon und 250 Gramm Chlorammonium (Salmiaksalz) in 1 Liter Wasser mit reinen, fettfreien Eisendrehspänen und bringt Gegenstände aus Messing oder Kupfer hinzu, so überziehen sich diese mit einer dünnen Nickelschicht, welches ein leichtes Polieren ganz gut verträgt. Die Nickellösung ist öfters zu erneuern.

Ähnlich ist das Verfahren von Bosse & Selve (D. R.-P. 84298).

4. Nach R. Kayser kann man durch Ansieden eine nickelhaltige Legierung auf die Gegenstände ablagern, wenn man folgendermassen verfährt:

Man schmilzt 1 Teil Kupfer mit 5 Teilen Zinn und granuliert die geschmolzene Masse dadurch, dass man sie in einem Strahle durch ein erwärmtes Blechsieb in einen mit Wasser gefüllten Eimer giesst. Die Granalien siedet man mit kalkfreiem Weinstein in einem Kesselchen, fügt für je 100 Gramm Granalien 0,5 Gramm geglühtes Nickeloxyd hinzu und legt die gut entfetteten und dekapierten Gegenstände aus Kupfer und Messing in den Sud; nach kurzem Sieden haben sich dieselben mit einer weissen, neusilberartigen Legierung überzogen. Von Zeit zu Zeit muss der Zusatz von Nickeloxyd wiederholt werden. Alle Eisen- und Stahlwaren sind vorher gut zu verkupfern. Durch Zusatz von kohlensaurem Nickeloxydul zu diesem Bade oder zum gewöhnlichen Weissude sollen nickelreichere Überzüge von dunklerer Farbe, von der des Platins bis zu einem Blauschwarz erhalten werden.

Erwähnt sei noch das Mond'sche Vernickelungsverfahren (D. R.-P. 57637) mit Nickelkohlenoxyd, einer bei 45° C. siedenden Flüssigkeit.

l) Färben von Kupfer, Messing, Neusilber, Stahl und Eisen durch einen dünnen Überzug von Platin.

1. Hierzu dient die Vorschrift Fehlings, die sich für leichtere Platinierung von Bijouterieartikeln ganz gut eignet. Der genannte Autor empfiehlt eine Lösung von 10 Gramm Platinchlorid, 200 Gramm Kochsalz in 1 Liter Wasser, die man durch Zusatz von etwas Natronlauge alkalisch macht und zum Gebrauche auf Siedetemperatur erhitzt.

Sollen grössere Gegenstände durch Kontakt verplatiniert werden, so umwickelt man sie, nachdem gründlich entfettet und dekapiert, eventuell verkupfert worden war, mit Zinkdraht oder legt sie auf ein blankes Zinkblech und führt sie in das erwärmte Bad ein. Alle übrigen Manipulationen sind dieselben wie bei anderen Kontaktverfahren.

2. Nach Böttger setzt man einer Lösung von 10 Gramm Platinchlorid in 200 Gramm Wasser solange in kleinen Portionen kohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen erfolgt; dann löst man in der Flüssigkeit 2 Gramm Stärkezucker auf und fügt schliesslich soviel Kochsalz dazu, bis das beim Platinieren sich ausscheidende Platin nicht mehr schwärzlich, sondern rein weiss erscheint. Die Lösung wird angewendet, indem man dieselbe auf 60° C. erwärmt und dann die Gegenstände, die aus **Kupfer, Messing, Neusilber** u. a. bestehen können, in einem siebartig durchlöcherten Zinkgefäss einige Augenblicke eintaucht. Man spült dann ab und trocknet zwischen Sägespänen.

3. **Kupfer-** und **Messinggegenstände** werden in einer Lösung von nachstehender Zusammensetzung verplatiniert:

1 Teil Platinsalmiak,
8 Teile Salmiak,
32—40 „ Wasser.

Diese Lösung wird in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, die reinen Gegenstände eingelegt, worauf sie in kurzer Zeit einen Platinüberzug bekommen, welcher, gewaschen und getrocknet, nur mit Kreide geputzt wird.

4. **Stahl** und **Eisen** lassen sich gut mit einer Lösung von Platinchlorid in Äther oder einer Lösung von Elayl-Platinchlorid (durch länger fortgesetztes Kochen einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid erhalten) platinieren.

5. Platinieren durch Anreiben gelingt, wenn man die blanken Metallgegenstände mit einem Gemenge von gleichen Teilen Platinsalmiak und gereinigtem Weinstein reibt.

m) Färben von Zink, Zinn, Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Silber durch einen dünnen Niederschlag von Gold.

1. Gegenstände aus **Zink** werden mit nachstehender Mischung vergoldet, indem man dieselbe mit einem Pinsel aufträgt. Den so überzogenen Gegenstand braucht man alsdann nur zu waschen und zu bürsten.

20 Gramm Chlorgold löst man in 20 Gramm destilliertem Wasser und fügt eine Lösung von 60 Gramm Cyankalium in 80 Gramm Wasser zu, rührt einige Male um und filtriert, dann mengt man die klare Lösung mit 100 Gramm feiner Kreide und 5 Gramm Weinstein, und zwar setzt man die Flüssigkeit langsam der Kreidemischung und nur so viel zu, bis ein Brei entstanden ist, der sich mit einem Pinsel auftragen lässt.

Gegenstände aus **Kupfer** oder **Messing** müssen zuerst verzinkt werden.

2. Durch blosses Eintauchen kann man leicht vergolden mit einer Lösung von 5 Gramm Goldchlorid und 400 Gramm pyrophosphorsaurem Natron in 5 Liter Wasser.

Diese Lösung giebt auf Messing sowohl kalt als auch warm sehr schöne Resultate, doch ist dabei Zinkkontakt nötig.

3. **Eiserne** oder **stählerne** polierte Gegenstände werden zuerst durch Eintauchen in eine Lösung von 5 Gramm Kupfervitriol und 2 Gramm Schwefelsäure in 1 Liter Wasser verkupfert, dann in eine heisse Goldlösung getaucht, bestehend aus

6,0 Gramm Chlorgold,
75,0 „ Wasser,
22,5 „ krystallisierte Soda.

Der Goldüberzug lässt sich polieren.

Auf Eisen oder Stahl erhält man durch Auftragen einer Lösung von Goldchlorid in Äther nach Verdampfung des Äthers einen Goldüberzug, der durch Reiben Goldglanz erhält. Durch Zeichnen mit einer in die Lösung getauchten Gänsefeder lassen sich so auf Eisen oder Stahl aus Gold bestehende Ornamente etc. leicht hervorbringen.

4. Als Eintauchvergoldung ohne Zinkkontakt (Goldsud) leistet folgende Zusammensetzung von Langbein gute Dienste. Diese Lösung vergoldet Kupfer und Messing; Eisen, Stahl, Zink und Zinn werden vorher gut verkupfert.

5 Gramm phosphorsaures Natron, 3 Gramm Ätzkali, 1 Gramm Goldchlorid, 16 Gramm Cyankalium löst man in 1 Liter Wasser.

Man löst in $^3/_4$ Liter Wasser das phosphorsaure Natron und Ätzkali kalt auf, in $^1/_4$ Liter Wasser das Cyankalium nebst dem Goldchlorid und vermischt beide Lösungen. Der Sud ist auf Kochhitze zu bringen, sein Goldgehalt lässt sich fast gänzlich ausnützen, ohne dass eine Zersetzung beim Aufbewahren des Sudes eintritt. Werden die Gegenstände rot — setzt man etwas Cyan-

kalium — werden dieselben grau oder missfarbig, oder bleiben sie unvergoldet — etwas Goldlösung zu. Will der Sud nicht mehr gut angreifen, so setzt man ein wenig Cyankalium, ca. 5 Gramm, zu und benutzt ihn zum Vorsieden so lange, bis überhaupt keine Goldabscheidung in demselben mehr erzielt werden kann. Die vorgesottenen Gegenstände taucht man dann noch einige Sekunden in einen frisch bereiteten Sud gleicher Zusammensetzung, um den Überzug zu vollenden resp. zu verstärken.

Stockmeier empfiehlt folgenden Sud:

0,6 Gramm Chlorgold, 6 Gramm Natriumphosphat, 1 Gramm Natriumhydroxyd, 3 Gramm Natriumsulfit, 10 Gramm Cyankalium (99 %), 1 Liter Wasser.

Die durch Eintauchen erzielte Goldschicht ist in allen Fällen nur sehr dünn, da sich nur soviel Gold niederschlägt, als der gelösten Menge des Grundmetalles entspricht; will man im Goldsud stärker vergolden, so muss die Wirkung des Zinkkontaktes zu Hilfe genommen werden.

5. Vergoldung durch Anreiben und Anpinseln.

Diese Art des Vergoldens wird meistens auf Silber, zuweilen auch auf Messing und Kupfer angewendet; man stellt die Anreibevergoldung folgendermassen her:

2 bis 3 Gramm Goldchlorid werden in möglichst wenig Wasser gelöst, dem man 1 Gramm Salpeter zugesetzt hat. In diese Lösung taucht man Leinwandläppchen, lässt sie abtropfen und trocknen. Dieselben werden dann bei nicht zu grosser Hitze zu Zunder verkohlt, wobei das Goldchlorid teils zu Goldchlorür, teils zu metallischem, fein zerteiltem Gold reduziert wird; der Zunder wird dann in einem Porzellanmörser zu einem feinen, gleichmässigen Pulver zerrieben. Von 3,0 Gramm Goldchlorid und 50,0 Gramm Leinwand erhält man ca. 2,0 Gramm Ausbeute.

Will man mit diesem Pulver vergolden, so taucht man einen mit Essig oder Salzwasser benetzten, angekohlten Kork in dasselbe und reibt damit die gut entfetteten Flächen des zu vergoldenden Gegenstandes unter Anwendung eines nicht zu schwachen Druckes. Statt des Korkes kann man auch den Daumen der Hand nehmen, vermeide aber im einen wie im andern Falle zu starke Befeuchtung, weil sonst das Pulver schlecht angreift; nachdem das Vergolden stattgefunden hat, kann mit dem Stahle vorsichtig poliert werden.

Folgende Lösung gab mir zur Anreibevergoldung für Kupfer, Zink und Messing (Silber geht nicht) gute Resultate:

20 Gramm Goldchlorid, 40—60 Gramm Cyankalium, 5 Gramm Weinstein, 100 Gramm Wasser, 100 Gramm Schlemmkreide. Wird mit wollenen Lappen aufgerieben.

6. Zum Vergolden mittelst Zinkkontakt ist nachstehende Lösung sehr brauchbar:

2 Gramm Goldchlorid, 10 Gramm schwefligsaures Natron, 5—10 Gramm Cyankalium, 60 Gramm phosphorsaures Natron werden in 1 Liter Wasser gelöst und das Bad erwärmt angewendet.

Auch folgende Lösung, welche kalt angewendet wird, leistet die besten Dienste:

10 Gramm Goldchlorid,
30 „ Cyankalium,
20 „ Kochsalz,
20 „ kohlensaures Natron,
$1^1/_2$ Liter Wasser.

Will man das Cyankalium vermeiden, so kann man folgende Lösung an die Stelle der vorhergehenden Vorschrift setzen:

7 Gramm Chlorgold,
30 „ gelbes Blutlaugensalz,
30 „ Pottasche
30 „ Kochsalz,
1 Liter Wasser.

7. Grainage oder glänzende, körnige Vergoldung siehe Seite 60 bei Versilberung.

n) Färben von Zink, Kupfer, Messing und anderen Kupferlegierungen, Nickel, durch einen dünnen Überzug von Silber.

1. **Zink, Kupfer, Messing** u. s. w. werden durch einfaches Auftragen nachstehender Zusammensetzung versilbert:

Man löst 10 Gramm salpetersaures Silber in 50 Gramm destilliertem Wasser auf, setzt eine Lösung von 25 Gramm Cyankalium in 50 Gramm destilliertem Wasser hinzu, rührt das Gemisch um und filtriert. Sodann mischt man 100 Gramm Schlemmkreide mit 10 Gramm Weinsteinpulver und benetzt dieses Gemisch mit soviel obiger Lösung, als zur Erzielung einer breiigen Masse erforderlich ist, welche mit dem Pinsel aufgetragen werden kann. Nach dem Auftrocknen spült man ab und trocknet. Die Einhaltung der Verhältnisse zwischen

Silbersalz und Cyankalium ist notwendig. Würde man weniger Cyankalium nehmen, würde sich das Silber zu schnell niederschlagen und der Niederschlag eine grauschwarze Farbe annehmen und nur schwach anhaften; bei Anwendung von mehr Cyankalium könnte sich der zuerst entstehende dünne Überzug von Silber wieder lösen.

Die Lösung ist auch für Kupfer ohne Zusatz von Weinstein und Kreide anwendbar. Polierte Kupferplatten, die mit Benzin entfettet, mit Cyankaliumlösung von Oxyd- oder Oxydulschichten befreit wurden, können damit sehr schön versilbert werden.

2. Zur Sudversilberung der verkupferten oder vermessingten Waren, sofern sie nicht schon aus Kupfer, Messing oder einer anderen Kupferlegierung bestehen, eignet sich nach Langbein eine heisse Lösung von:

10 Gramm salpetersaurem Silberoxyd,
35 Gramm Cyankalium 98%,
1 Liter Wasser.

Zur Bereitung dieses Silbersudes löst man das Silbersalz in $\frac{1}{2}$ Liter destillierten Wassers auf, das Cyankalium in dem andern $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und vermischt beide Lösungen unter Umrühren, wobei sich das zuerst ausscheidende Cyansilber sehr rasch löst.

Der Silbersud ist auf ungefähr 80 bis 90° C. in einer Porzellanschale oder in einem emaillierten eisernen Gefässe zu erwärmen, worauf man die gut entfetteten und dekapierten Gegenstände eintaucht, bis sie gleichmässig versilbert sind. Ein vorheriges Verquicken ist nicht erforderlich. Der Niederschlag ist glänzend, wenn man nur ganz kurze Zeit eintaucht, und wird bei längerem Verweilen matt, er ist im ersten Falle hauchdünn, im zweiten etwas stärker. Es nimmt die Stärke des Niederschlages durch längere Einwirkung auch nicht mehr zu. Die Wirkung ist eine einfach chemische: es löst sich soviel Metall auf, als Silber niedergeschlagen wird, und der Silberniederschlag verhindert eine weitere lösende Wirkung auf das Grundmetall.

Allmählich arbeitet der Silbersud träger und versilbert schliesslich gar nicht mehr; man kann dann versuchen, ob durch Zusatz von 5 bis 10 Gramm Cyankalium auf 1 Liter Sud die Wirkung wieder hergestellt wird; wenn nicht, ist der Silbergehalt fast erschöpft.

3. Nach Roseleur ist zur Eintauchversilberung (Glanzversilberung) für Kupfer, Kupferlegierungen, Stahl und Eisen eine

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in schwefligsaurem Natron (von Roseleur fälschlich als doppelt-schwefligsaures Natron bezeichnet) gut geeignet; man stellt diese her, indem man in eine mässig konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natron unter Umrühren solange von einer Silbersalzlösung giesst, als sich der entstehende Niederschlag von schwefligsaurem Silber leicht löst. Sobald die Lösung des Niederschlages langsam und schwierig erfolgt, hört man mit dem Zusetzen von Silberlösung auf. Dieser Sud kann kalt oder warm angewendet werden, und man giebt neue Silberlösung zu, wenn der Sud anfängt, in seiner Wirkung nachzulassen; zeigt aber hierbei der Sud kein Auflösungsvermögen für das sich bildende schwefligsaure Silberoxyd, so muss man eine konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natron zufügen.

Die zur Bereitung des Silbersudes dienende Sulfitlösung soll 22 bis 26° Bé zeigen.

Nach Langbein stellt man sich durch Auflösen von käuflichem, neutralem, schwefligsaurem Natron eine gesättigte Lösung dieses Salzes her, welche alkalisch reagieren wird, da das Salz häufig etwas kohlensaures Natron enthält.

Zu dieser Lösung giebt man unter Umrühren von einer bei 50° C. gesättigten Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron solange zu, bis schwache Rötung des eingetauchten Lackmuspapieres eintritt und auch nach öfterem Umrühren dasselbe schwach gerötet wird. Zu dieser Sulfitlösung giebt man nun von einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silber, bis die sich ausscheidenden Flocken von schwefligsaurem Silber nur noch träge wieder in Lösung gehen. Kayser giebt an: 1 Kilo Mononatriumsulfit in 1 Liter Wasser; dazu eine Lösung von 60 Gramm Silbernitrat in 200 Gramm Wasser.

Das nach der einen oder anderen Methode dargestellte Tauchbad arbeitet gut und hat den Vorteil, dass es eine schöne Glanzversilberung erzeugt. Lässt man die Waren längere Zeit in diesem Bade, so geht der glänzende Silberüberzug durch Verstärkung in Matt über; zur Erzielung der Glanzversilberung empfiehlt es sich, das Bad nur kalt zu gebrauchen. Es muss möglichst gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt werden, da hierdurch allmählich eine Zersetzung stattfindet.

4. Nach Dr. Ebermayer stellt man einen Silbersud zur Glanzversilberung folgendermassen her:

32 Gramm salpetersaures Silberoxyd werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Ätzkali gefällt; das niedergeschlagene und gut ausgewaschene Silberoxyd wird in 1 Liter Wasser, welches 100 Gramm reines Cyankalium enthält, gelöst und hierauf mit noch 1 Liter Wasser verdünnt.

Zum Versilbern soll der Sud zum Kochen erhitzt werden, und kann das entzogene Silber durch Zugabe von feuchtem Silberoxyd ersetzt werden, so lange als noch vollkommene Lösung erfolgt: löst sich aber das Silberoxyd nicht mehr vollkommen auf, so muss Cyankalium zugesetzt werden. Wenn die Versilberung nicht mehr schön und rein weiss wird, ist der Sud unbrauchbar geworden; er wird dann zu den Silberrückständen gegeben.

Langbein erhielt nach dieser Vorschrift keine guten Resultate.

5. Das unter dem Namen Weisssieden bekannte Verfahren, kleine Artikel, wie Hacken, Ösen, Nadeln im Silberweisssude hauchdünn mit Silber zu überziehen oder, besser gesagt, zu färben, unterscheidet sich von den vorgenannten Eintauchverfahren, die die Versilberung in wenig Sekunden bewirken, dadurch, dass es ein längeres Sieden erfordert. Das Verfahren ist folgendes:

Man bereitet einen Teig aus Chlorsilber (gefällt aus 25 Gramm salpetersaurem Silberoxyd), Weinsteinpulver 1250 Gramm, Kochsalz 1250 Gramm, indem man die Silbersalzlösung mit Salzsäure fällt, das Chlorsilber auswäscht und mit den angegebenen Mengen Weinsteinpulver, Kochsalz und Wasser zu einem Brei mischt, den man in einem dunklen Glase zur Vermeidung der Zersetzung des Chlorsilbers durch das Licht aufbewahren muss. Sollen kleine Artikel aus Kupfer oder Messing, die vorher zu entfetten und durch Gelbbrennen zu dekapieren sind, weissgesotten werden, so erhitzt man in einem emaillierten Kesselchen von 3 bis 5 Liter Inhalt destilliertes Wasser zum Sieden, giebt 2 bis 3 gehäufte Esslöffel voll Teig hinzu, der sich ziemlich auflöst, und bringt nun das die Metallobjekte enthaltende Steinzeugsieb in den Weissud, wobei man die Objekte mit einem Glas- oder Holzstabe fleissig umrührt. Ehe man eine neue Menge Waren in den Sud bringt, muss der Silberteigzusatz erneuert werden. Nimmt das Weisssudbad schliesslich eine grünliche, vom aufgelösten Kupfer herrührende Farbe an, so ist es für diesen Zweck unbrauchbar geworden, wird abgedampft und zu den Silberrückständen gegeben.

6. Bei der Anreibeversilberung wird ein silberhaltiger Teig von einer der nachstehenden Zusammensetzungen mittelst eines weichen Leders oder Läppchens auf die entfettete Metallfläche (Kupfer, Messing oder andere Kupferlegierungen) solange angerieben, bis sie sich überall versilbert zeigt.

Eine der besten Mischungen zur Anreibeversilberung ist nach Langbein folgende:

10 Gramm Chlorsilber,
20 „ Weinsteinpulver,
20 „ Kochsalz,
Wasser bis zur Teigkonsistenz.

Anstatt trockenes Chlorsilber zu verwenden, nimmt man besser frisch gefälltes Chlorsilber; Stockmeier giebt hierzu folgende Vorschrift:

15 Gramm salpetersaures Silber, gelöst in $^1/_4$ Liter Wasser, versetzt man mit einer Lösung von 7 Gramm Kochsalz in wenig Wasser und rührt anhaltend bis zum Zusammenballen des ausgeschiedenen Chlorsilbers. Das abfiltrierte Chlorsilber verreibt man sodann im nassen Zustande mit 20 Gramm Weinsteinpulver und 40 Gramm Kochsalz; event. kann mit Wasser verdünnt werden.

Das Grainieren ist nach Langbein ebenfalls ein Versilbern durch Anreiben und wird in der Uhrcuvettenfabrikation zur Herstellung der matt vergoldeten Cuvetten der Taschenuhren vielfach angewendet. Die Messingcuvetten werden gelb gebrannt, schwach verkupfert, verquickt, und dann wird durch ein Silberpulver, bestehend aus:

10 Gramm Feinsilberpulver,
10 „ Kochsalz,
10 „ Weinstein,

in das man eine mit etwas Wasser befeuchtete, recht steife Pinselbürste mit kurzen Borsten taucht, und unter Anwendung von Kraft durch Aufschlagen der Bürste versilbert. Die Operation erfordert viel manuelle Geschicklichkeit und lässt sich nicht gut beschreiben. Richtig ausgeführt, erhält man dadurch eine Versilberung, die das schöne gekörnte Matt der darauffolgenden Vergoldung ermöglicht. Das Silberpulver stellt man dar durch Auflösen von 16 Gramm salpetersaurem Silberoxyd in $2^1/_2$ Liter Wasser und Einbringen von blanken Kupferstreifen in die Flüssigkeit; unter Auflösen von Kupfer scheidet sich das Silber der Lösung als feines Pulver ab, welches abfiltriert, ge-

waschen und getrocknet wird, wobei jeder Druck, der ein Zusammenballen des Silberpulvers bewirken würde, zu vermeiden ist. Die zu grainierenden kleinen Uhrteile werden mit Stiften auf einer Holz- oder Guttapercha-Unterlage befestigt, um eine gleichmässige Bearbeitung mit der Bürste zu ermöglichen. Nach Herstellung der körnigen Versilberung werden die Uhrteile in einem Goldbade halbmatt vergoldet.

Auch Artikel aus Zink kann man, nachdem man sie auf galvanischem Wege mit Kupfer überzogen hat, grainieren; man nimmt anstatt des oben angegebenen Silberpulvers dann einfach Kupfer- oder Bronzepulver. Ersteres stellt man sich durch Fällung einer 2- bis 3 prozentigen Kupfervitriollösung mittelst Zink oder Eisen her, letzteres durch Zerreiben von käuflicher Bronze.

8. Will man mittelst Zinkkontakt versilbern, so kann man irgend eine verdünnte Cyansilber-Cyankaliumlösung anwenden, am besten nach folgender Zusammensetzung:

17 Gramm salpetersaures Silber löst man in 500 Gramm Wasser auf und giebt die Lösung zu einer Lösung von 25 Gramm reinem Cyankalium in 500 Gramm Wasser. Am besten überzieht man den Gegenstand nach Seite 49 zuerst mit einer dünnen Schichte Quecksilber und taucht dann unter Berührung mit einem Zinkstab, welch letzteren man öfters wechselt, in obiges Bad ein.

9. Einen schönen Silberüberzug liefert auch folgende Lösung mit Zinkkontakt:

10 Gramm salpetersaures Silber werden in Wasser gelöst und mit Salzsäure, Chlorsilber ausgefällt; man wäscht aus, giesst dann das über dem Chlorsilber befindliche Wasser ab, löst in 70 Gramm Salmiakgeist und setzt dann 40 Gramm reines Cyankalium, 40 Gramm krystallisierte Soda und 15 Gramm Kochsalz zu und soviel destilliertes Wasser, dass das Ganze 1 Liter beträgt.

10. Für kleinere Gegenstände aus Messing eignet sich nachstehender Silbersud, der kochend heiss und mit Zinkkontakt angewendet wird:

10 Gramm salpetersaures Silber werden in Wasser gelöst, dann 10 Gramm gelbes Blutlaugensalz, 15 Gramm kohlensaures Kali, 17 Gramm Kochsalz, 10 Gramm Cyankalium und soviel Wasser zugesetzt, dass das Ganze 1 Liter beträgt.

o) Färben von Kupfer, Messing, Eisen und Aluminium durch einen Überzug von Zink.

Dieses Verfahren, welches meist zum Zwecke einer schönen und schnellen, durch einfaches Auftragen mit einem Pinsel auszuführenden Vergoldung geschieht, nimmt man, wie folgt, vor:

1. Man bringt die gehörig vorbereiteten Gegenstände in ein Bad, welches aus einer konzentrierten Salmiaklösung besteht, in welche man einige Zinkgranalien (noch besser Zinkstaub) gebracht hat. Man bringt das Ganze in einer Porzellanschale zum Kochen, worauf die Gegenstände einen Überzug von Zink erhalten. Beim Kochen von Zink mit Salmiak (Chlorammonium) bildet sich Chlorzinkammonium. Befindet sich in dieser Lösung nun Zink im Überschuss, welches mit dem elektronegativen Kupfer in Kontakt steht, so zerfällt das Salz in seine Bestandteile, wobei sich das Zink fest auf das negative Kupfer niederschlägt.

2. Man bringt die Gegenstände aus Kupfer oder Messing in ein Bad, welches man erhält durch Kochen einer konzentrierten Lösung von Ätznatron (200 Gramm Ätznatron in 1 Liter Wasser) mit Zinkstaub; die Lösung wird kochend angewendet.

3. Zum Verzinken von Eisenwaren eignet sich nur eine konzentrierte Lösung von Chlorzink-Chlorammonium in Wasser, in die man die Waren in Berührung mit grossen Flächen Zink einlegt. Beim Einlegen der ersten Waren versagt dieses Bad oft seinen Dienst, während es dann ganz gut funktioniert.

4. Zum Zwecke nachheriger anderer Metallüberzüge erzeugt das Deutsch-Österr. Mannesmannröhrenwerk nach folgendem Verfahren durch Ansieden auf Aluminium einen festhaftenden Zinküberzug:

Die gut gereinigten noch nicht getrockneten Aluminiumgegenstände werden in nachstehenden Sud gebracht:

Man löst Zinkstaub in einer kochenden Ätznatronlösung, lässt absetzen und verdünnt mit 5—12 Teilen Wasser. In diese Lösung eingebracht, erhalten die Aluminiumteile einen festhaftenden Zinküberzug.

p) Färben von Messing durch einen Wismuthüberzug. Fügt man zu einer aus 15 Gramm Wismuth bereiteten salpetersauren Wismuthlösung 30 Gramm in 1 Liter Wasser gelösten Weinstein und 45—60 Gramm gepulvertes Wismuth, so erhalten Messinggegenstände durch Behandlung mit der kochenden Flüssigkeit einen weissen Überzug von Wismuth.

2. Färbungen, bei welchen entweder die Metalloberfläche selbst chemisch verändert, d. h. die oberflächlich liegenden Metallteilchen in entsprechend gefärbte Verbindungen mittelst chemischer Agentien übergeführt werden, oder bei denen sich eine in einer Flüssigkeit bildende farbige chemische Verbindung im Entstehungsmomente als dünne festhaftende Schichte auf der blanken Metalloberfläche niederschlägt.

1. Färben des Zinkes.

a) Färben des Zinkes im allgemeinen. Das Zink, welches an und für sich schon keine schöne Farbe hat, erhält im Laufe der Zeit durch den Einfluss der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit Kohlensäure, sowie infolge des Sauerstoffes ein noch mehr graues, missfarbiges Ansehen, indem es sich mit einer dünnen Schichte von grauem Zinksuboxyd, sowie von weisslich-grauem, basisch kohlensaurem Zinkoxyd bedeckt. Letztere Verbindung tritt besonders dann auf, wenn der Zinkgegenstand sehr der Feuchtigkeit, z. B. dem Regen ausgesetzt ist. Dadurch wäre das Zink vollständig ungeeignet für kunstgewerbliche Arbeiten, wenn nicht die Metallfärbung diesem Übelstande abhelfen würde. In dieser Beziehung ist das Zink dasjenige Metall, welches geradezu auf die Metallfärbung angewiesen ist. Bei Gegenständen, die im Freien sind, kommt noch in Betracht, dass die Zinkoberfläche durch die infolge atmosphärischer Niederschläge noch unterstützte Einwirkung der Atmosphärilien merklich angegriffen wird. Die Oberfläche bedeckt sich mit einer verhältnismässig dicken, festhaftenden Schichte von basischem, kohlensaurem Zinkoxyde, daneben wird aber vom Regenwasser teils noch Zinkoxyd gelöst, teils mechanisch solches fortgeführt.

Nach Pettenkofer's Untersuchungen darf man annehmen, dass von einem im Freien befindlichen Zinkbleche innerhalb 27 Jahren pro □ Fuss 8,38 Gramm Zink oxydiert werden, wovon nahezu die Hälfte durch atmosphärisches Kondensationswasser fortgeführt wird. Hieraus ergiebt sich, dass Zinkgegenstände, wenn auch langsam, der Zerstörung unterliegen.

Aus diesem Grunde ist neben der Färbung der Zinkoberfläche auch zugleich der Schutz derselben ins Auge zu nehmen. Das Zink selbst bildet keine entsprechend gefärbte Verbindung (z. B. Oxyd oder Schwefelverbindung), in welche man die Zinkoberfläche überführen könnte; man muss deshalb hier andere Mittel, andere Metalle zu Hilfe nehmen.

Am besten erreicht man sowohl den Zweck des Schutzes, als auch den der Färbung, wenn man das Zink mit einem andern Metalle, z. B. Kupfer, überzieht. Bei Gegenständen, die nicht im Freien sind, genügt die bereits Seite 39 beschriebene Tauch- oder Anreibeverkupferung, bei Gegenständen, die im Freien sind, muss man der Dauerhaftigkeit wegen galvanisch verkupfern. Die Kupferschichte wird dann entsprechend (siehe bei Kupfer) gefärbt. Anstatt Kupfer kann man auch andere Metalle oder Legierungen, z. B. Messing, Bronze, je nach Bedarf durch Eintauch-Verfahren oder mittelst galvanischen Stromes auf die Zinkgegenstände niederschlagen und diese dann wieder entsprechend färben.

Auch kommt beim Zinke dessen Fähigkeit, andere Metalle aus ihren Lösungen regulinisch niederzuschlagen und sich dabei mit manchen zu sog. amorphen Legierungen zu verbinden, in Betracht. Bewirkt man dieses in geeignet verdünnten und mit zweckentsprechenden Zusätzen versehenen Lösungen, so gelingt es, das Zink mit schwarzen Überzügen in verschiedenen Nuancen zu versehen, welche aus fein verteilten Metallen oder deren Legierungen mit Zink bestehen. So schlägt sich z. B. beim Eintauchen von Zinkgegenständen in eine verdünnte Kupferlösung eine schwarze Legierung nieder von Kupferzink, welche ca. 60% Kupfer und 40% Zink enthält. Auch andere Metallsalzlösungen können hierzu benutzt werden; denn Zink scheidet auf nassem Wege von in Säuren gelösten Oxyden aus:

Arsenik, Antimon, Tellur, Wismuth, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

In der Praxis werden vorzugsweise mit Erfolg Kupfer-, Antimon-, Nickel-, Eisen- und Mangansalzlösungen zur Färbung benutzt, wie nachfolgende einzeln angeführte Vorschriften zeigen.

b) Besondere Methoden zur Färbung des Zinkes.

1. Färben durch Verkupfern und nachheriges Färben des Kupferniederschlages (sog. Bronzieren). Am besten und dauerhaftesten wird Zink gefärbt, wenn man es galvanisch verkupfert und dann den Kupferniederschlag entsprechend nach den bei Kupfer angegebenen Methoden färbt. Zweckmässig verkupfert man zuerst im alkalischen Kupferbade und verkupfert dann in saurem Kupferbade, wenn das Zink bereits mit Kupfer gleichmässig gedeckt ist, weiter, bis ein Überzug von genügender Stärke vorhanden ist.

Kleineren Artikeln kann man beliebige Färbungen geben, wenn man durch die auf Seite 39 angegebenen Tauch- und An-

reibeverkupferungen oder galvanisch verkupfert und dann den dünnen Kupferüberzug färbt, wie bei dem Abschnitte Kupfer beschrieben wird, wodurch man alle möglichen Farben: Bronzegelb, Braun, Schwarz, Grau, Patina u. s. w. erhält.

Diese Art der Färbung empfiehlt sich überall da, wo es sich darum handelt, Zinkgegenstände (Zinkguss, Zinkbleche, Ornamente u. s. w. aus Zink auf Dächern etc.) dauerhaft zu schützen und zu färben, um sie den Witterungseinflüssen gegenüber zu konservieren und ihnen ein gefälliges Äussere zu geben.

Anstatt Kupfer kann man natürlich auch einen galvanischen Niederschlag von Messing oder Bronze (sog. galvanisches Bronzieren) auf dem Zink erzeugen und diese Legierungen dann entsprechend färben.

Auf zuerst galvanisch vermessingten oder verkupferten Gegenständen erhält man eine dunkelbraune Bronze, wenn man die Messing- oder Kupferoberfläche, nachdem dieselbe mit stark verdünnter Salpetersäure blank gebeizt wurde, mit einem Gemisch von 3 Teilen Eisenoxyd (Eisenrot) und 2 Teilen Graphit, mit Weingeist zu einem Brei angerührt, überstreicht. Nach 24 Stunden wird der Ueberzug abgebürstet, und die Oberfläche erscheint nun bronziert und um so dunkler, je mehr Graphit im Verhältnis zum Eisenoxyd genommen wird. (Siehe auch bei Kupfer.)

Das mehr der eigentlichen Bronze ähnliche Aussehen wird den blanken verkupferten oder vermessingten Gegenständen gegeben durch Betupfen mit einer weichen Bürste oder einem weichen Leinwandlappen, welche in eine Lösung von 30 Gramm Salmiak, 8 Gramm Kleesalz in 1—1½ Kilo Essig getaucht werden; diese Operation wird öfters wiederholt, bis eben der Gegenstand eine dunkle Bronzefärbung angenommen hat. (Siehe auch bei Kupfer bes. Seite 113.)

2. **Schwarzfärben von Zink,** sog. **Schwarzbeize.** a) Folgendes von C. Puscher angegebene, von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt modifizierte Verfahren giebt gute Resultate.

Man bereitet sich eine Lösung von

80—100 Gramm Kupfervitriol,
40 „ chlorsaurem Kali,
500 „ Wasser.

Die Lösung wird heiss bereitet und nach dem Erkalten filtriert.

Die Zinkgegenstände werden entfettet (Benzin oder Alkalien) und dann einen Augenblick in verdünnte Salzsäure getaucht,

oder damit bestrichen, mit feinstem Sand gescheuert, dann gespült und mit weicher Leinwand getrocknet. Diese Behandlung ist unbedingt zu einer tadellosen Färbung notwendig. Die Gegenstände werden dann in obige Lösung einen Augenblick getaucht oder mittelst eines weichhaarigen Pinsels gleichmässig damit bestrichen. Die Farbschicht erscheint manchmal zuerst rötlich; sie wird aber bald schwarz; dann erst wird gespült und getrocknet. Bei guter Vorbereitung genügt ein einziger Ueberzug; sollte eine Wiederholung nötig sein, so darf nicht früher gespült werden, bis die nunmehr sicher rotfleckig auftretende Färbung schwarz geworden ist. Nach erfolgtem Trocknen wird der Gegenstand entweder lackiert oder mit Wachs eingerieben.

Man erhält sehr gute Resultate besonders auch auf matten, polierten kleineren Gegenständen wie z. B. Schnallen, Schliessen u. s. w. Man kann auch mit der Lösung Sägespäne tränken und im Rollfass die Zinkgegenstände anrollen. Wendet man die Lösung warm an, so erhält man eine mehr braunschwarze Farbe. Trocknet man die geschwärzten Gegenstände auf einer heissen Eisenplatte, so wird der schwarze Überzug sehr festhaftend.

An Stelle obiger Lösung wird zur Erzielung von verschiedenen Nuancierungen eine solche aus 100 Gramm Kupfersulfat, 100 Gramm Nickelsulfatammonium, 100 Gramm Kaliumchlorat in 6—8 Liter Wasser empfohlen. Diese Lösung soll bei 60° C. angewandt werden.

Dieser Überzug verträgt auch eine ziemlich hohe Temperatur, bei welcher das Zinkblech fast so weich wie Bleiblech wird, ohne an seinem Äusseren zu leiden.

Man kann auch sehr zweckmässig die trockenen geschwärzten Gegenstände in eine Lösung von syrischem Asphalt in Benzol tauchen und dann mit etwas Baumwolle glänzend reiben.

b) Dauerhafte schwarze Farbe auf Zink erhält man nach Ph. Neumann durch salpetersaures Manganoxydul. Man bereitet eine Lösung von salpetersaurem Manganoxydul, von einem spezifischen Gewicht von 1,125. Je nachdem das Salz trocken oder feuchter ist, braucht man 5 bis 6 Teile auf 100 Teile Wasser.

Das Auftragen dieser Flüssigkeit kann entweder durch Eintauchen oder durch einen Pinsel etc. geschehen, nur muss man dafür Sorge tragen, dass eine möglichst gleichmässige Flüssigkeitsdecke erreicht wird. Man lässt nun langsam über Kohlenfeuer, bei kleinen Gegenständen über einer Spiritus- oder Gas-

flamme eintrocknen und erhitzt dann gleichmässig noch so weit, bis an allen Stellen eine tief- und reinschwarze Farbe erzeugt ist. Das Verfahren muss mehrmals (7 bis 8 mal) wiederholt werden, wobei man das Stück jedesmal durch Waschen, Bürsten etc. von dem nicht festhaftenden Oxyd säubert. Hat nach der letzten Reinigung der Gegenstand die gewünschte kernschwarze Farbe, so trocknet man ihn nochmals über dem Feuer und reibt ihn mit Leinölfirnis ab.

Der Überzug haftet äusserst fest auf dem Metall, verträgt Biegen und selbst Hämmern, ohne abzuspringen. Ausserdem ist er widerstandsfähiger gegen Einflüsse der Luft und der meisten Säuren, wie der Kupferüberzug. Er besteht aus Mangansuperoxyd. Hat man kein salpetersaures Manganoxydul fertig zur Hand, so kann man sich dasselbe schnell herstellen, indem man eine konz. Lösung von 138 Teilen schwefelsaurem Manganoxydul mit einer ebensolchen von 130,5 Teilen salpetersaurem Baryt mischt. Man filtriert den entstandenen schwefelsauren Baryt von dem in Lösung befindlichen, salpetersauren Manganoxydul ab und bringt sie eventuell durch Verdünnen mit Wasser auf ein spez. Gewicht von 1,125. Ausserdem kann man die Lösung auch durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Salpetersäure herstellen. Der Schmelzpunkt des Zinks liegt hinreichend weit von der Zersetzungstemperatur des salpetersauren Manganoxyduls entfernt, dass das Schwarzbrennen des Zinks auf diese beschriebene Art möglich ist, wenn dabei auch einige Vorsicht notwendig ist.

c) Nach Dullo färbt man Zink durch einen Überzug von Antimon schwarz. Man löst 90 Gramm Antimonchlorür (krystallisiert) in 800 Gramm Weingeist und setzt 60 Gramm Salzsäure zu. Mit dieser Lösung benetzt man mittelst eines Pinsels oder einer Bürste den Gegenstand, worauf das Zink sofort schwarz wird. Die erste aufgetragene Lösung wird sofort mit einem Lappen abgewischt, weil sie eine noch nicht gleichmässige Färbung bewirkt hat, und die Lösung noch einmal aufgetragen. Diese lässt man so schnell wie möglich an einem warmen Ort trocknen. Ist der Gegenstand trocken, so färbt derselbe nicht mehr ab, und man reibt ihn nun 2 bis 3 mal mit Leinöl ab, wodurch er eine intensive schwarze Färbung und intensiven Glanz annimmt.

Das Antrocknen des metallisch niedergeschlagenen Antimons muss man deshalb beeilen, weil sich sonst das so fein

verteilte Antimon an der Luft zu weissem Antimonoxyd oxydiert, welche Bildung durch den dünnen Überzug mit Leinöl verhindert wird. Zur Verdünnung des Antimonchlorürs wendet man deshalb Weingeist an, weil derselbe schneller trocknet und weil man dann nur wenig Salzsäure zusetzen muss, um die Ausscheidung von Antimonoxychlorid zu verhindern; bei Anwendung von einer wässerigen Lösung müsste man zu viel Salzsäure zusetzen. Diese Methode giebt sehr schöne Resultate und ist besonders geeignet für Färbung von teilweise geätzten Zinktafeln, zur Erreichung schwarzer Zeichnung.

d) Nach Ott dient zum Schwarzfärben von Zink folgendes Verfahren:

15 Teile Grünspan, 19 Teile Weinstein und 30 Teile Soda werden in Wasser gelöst. Mit dieser Lösung werden 160 Teile Pfeifenthon angerührt und die Gegenstände mit dieser Masse eingerieben.

Oder:

Man reibt 15 Teile Kupfervitriol, 20 Teile Soda mit 32 Teilen Glycerin zusammen, mischt mit 60 Gramm Pfeifenthon und trägt diese Masse auf.

e) Knaffl färbt Zink durch einen feinverteilten Niederschlag von Nickel. Die entsprechend gereinigten Zinkgegenstände werden in einer Lösung von 4 Teilen schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak in 40 Teilen Wasser, welche mit 1 Teil Schwefelsäure angesäuert ist, eingetaucht und nach dem Abspülen mit Wasser getrocknet. Der so gebildete Niederschlag haftet sehr fest auf dem Zink. Mit einer Kratzbürste behandelt, nimmt der Überzug eine Bronzefarbe an.

f) Zum Schwarzfärben der zu Dachbedeckungen dienenden Zinkbleche löst man 1 Teil Kupferhammerschlag (sogenannte Kupferasche) in Königswasser (1 Teil Salpetersäure, 3 Teile Salzsäure), erwärmt, bis vollständige Auflösung erfolgt und der grösste Teil der freien Säure entfernt ist. Dann giesst man die grüne Lösung in 64 Teile Wasser und filtriert. In diese Flüssigkeit senkt man das gereinigte Zinkblech auf einige Augenblicke ein, spült mit Wasser ab, lässt an der Luft abtrocknen und taucht es dann gleichfalls nur auf wenige Augenblicke in eine Flüssigkeit, welche man durch Auflösen von 1 Teil schwarzem Pech und 2 Teilen syrischen Asphalts in 12 Teilen Benzol oder leichtem Steinkohlentheeröl erhält. Nach erfolgtem Trocknen des Harzüberzuges reibt man

das Blech zur Hervorrufung eines gewissen matten Glanzes mit einem Stück Baumwollenzeug.

Statt, wie oben angegeben, Kupferhammerschlag in Königswasser zu lösen, abzudampfen etc., kann man gleich von vornherein 1 Teil Kupferchlorid in 60 Teilen Wasser lösen und diese Lösung mit Salzsäure schwach ansäuern.

Auch kann hierzu nachstehende Lösung dienen:

1 Teil Grünspan,
1 „ Salmiak,
10 Teile Wasser.

g) Zum Schwarzfärben und Hochätzen von Zink löst man 2 Teile krystallisiertes, salpetersaures Kupferoxyd und 3 Teile krystallisiertes Kupferchlorid in 64 Teilen Wasser auf und fügt dieser Lösung 8 Teile Salzsäure von 1,1 spez. Gewicht zu. Taucht man in diese Flüssigkeit ein blank gescheuertes Zinkblech, so wird dasselbe augenblicklich intensiv sammtschwarz gefärbt. Zieht man ein so behandeltes Zinkblech sogleich nach dem Eintauchen aus der Flüssigkeit wieder hervor, spült dasselbe schnell ohne allen Zeitverlust mit einer grösseren Menge reinen Wassers ab und lässt es hierauf trocknen, so haftet der schwarze Überzug dem Zink sehr fest an.

Legt man ein so gefärbtes Zinkblech nach dem Eintrocknen der Schriftzüge in stark verdünnte Salpetersäure (1 Teil Salpetersäure, 1,2 spez. Gewicht und 8 Teile Wasser) je nach Bedarf 1 bis 3 Stunden, so wird hierdurch das Zink bis zu einer gewissen Tiefe weggeätzt, während die Schriftzüge stehen bleiben. Die schwarze Färbung besteht aus sog. amorphem Messing, welches ca. 60% Kupfer und 40% Zink enthält.

Statt oben angegebener Kupferlösung kann man nach Böttger auch eine Lösung anwenden von:

1 Teil Platinchlorid,
1 „ Gummi arabicum,
12 Teile Wasser.

Es lässt sich hiermit Zink schön schwarz färben, ebenso lassen sich damit die feinsten Schriftzüge auf blankem Zink ausführen. Die Schriftzüge treten augenblicklich in sammtschwarzer Farbe hervor und sind unverwischbar. Die Färbung besteht aus metallischem, fein verteiltem Platin. Den Platinüberzug kann man leicht vergolden durch Einlegen in eine Lösung von Goldcyanidcyankalium. Legt man ein so behandeltes Zinkblech dann in verdünnte Salpetersäure (1 Teil Säure von 1,2 und

16 Teile Wasser), so blättert sich das auf dem Zink befindliche Gold ab, während das auf dem Platinüberzug befindliche Gold festhaften bleibt.

h) Zink kann man schwarz färben durch Bestreichen mit einer verdünnten Lösung von Platinchlorid. Dies lässt sich besonders bei kleineren, feineren Gegenständen mit Verzierungen etc. gut verwenden.

i) Tinte zum Schreiben auf Zink. Man löst 37 Gramm krystallisierten Grünspan und 37 Gramm Salmiak in 500 Gramm Wasser in der Wärme auf, filtriert nach dem Erkalten und bewahrt in gut verschlossenen Gläsern auf. Man kann sowohl mit Kiel-, als auch mit Stahlfedern auf das wohlgereinigte Zink auftragen, worauf man die beschriebenen Stücke einige Stunden in Wasser legt; dann trocknet man.

Eine andere Vorschrift ist:

30 Teile Grünspan,
30 „ Salmiak,
8 „ Kienruss,
8 „ Gummi,
300 „ Wasser;

oder:

3 Teile chlorsaures Kali,
5 „ schwefelsaures Kupferoxyd,
100 „ Wasser,
1 Teil Essigsäure 1,04;

oder:

1 Teil chlorsaures Kali,
1 „ Kupfervitriol,
18 Teile Wasser,
2 „ Gummilösung;

oder:

1 Teil Platinchlorid,
1 „ Gummi arabicum,
12 Teile Wasser.

3. **Bronzeähnliche Patinierung auf Zink** erhält man:

a) Durch Anreiben mit einem Brei aus 10 Teilen Pfeifenthon und einer konzentrierten Lösung von 1 Teil Weinstein und 2 Teilen Soda. Wendet man eine Lösung von Grünspan in Essig an, so bekommt die Patina einen bräunlichen Ton, Kupferchlorid mit Salmiak liefert rötliche, dasselbe Salz mit Essig dagegen gelbbraune Nuancen.

b) Man bestreicht mit einer Lösung gleicher Teile Eisen- und Kupfervitriol in 20 Teilen Wasser, lässt trocknen und bestreicht dann mit einer Lösung von 4 Teilen Grünspan in 11 Teilen Essig. Dadurch nimmt Zink einen eigentümlich braunen Farbenton an, welcher durch Polieren mit Engelrot in eine warme Bronzefarbe übergeht.

c) Eine helle, kupferartige Bronzierung wird erzielt, wenn man blanke Zinkgegenstände mit Kupfervitriollösung bestreicht und, ohne abzutrocknen, durch längere Zeit mit weichen Lappen reibt, bis Glanz zum Vorschein kommt; an Stellen, welche den Kupferglanz in höherem Grade zeigen sollen, wiederholt man die Operation ein oder mehrere Male. Durch Auftragen einer Lösung von Kupferchlorid in Ammoniak bildet sich dann je nach der Temperatur der Flüssigkeit eine Bronzierung von hellbrauner bis dunkelbrauner Farbe, dabei muss auch der Gegenstand selbst erwärmt werden. Nach dem jedesmaligen Auftragen der Lösung und Trocknen derselben wird der Gegenstand getrocknet und gebürstet, dann abgespült.

Je nachdem man verschiedene Kupfersalze anwendet, kann man verschiedene Bronzierungen erhalten. Löst man z. B. Kupferchlorid in Essig auf, so erhält man eine Bronzierung von gelbbrauner Farbe; durch Anwendung eines Gemisches von 15 Teilen Grünspan und 20 Teilen Weinstein nebst soviel Wasser, dass eine Lösung entsteht, erhält man wieder eine andere Nuancierung, und trägt man die Masse entweder mit dem Pinsel als Lösung auf oder verwandelt dieselbe durch Zusatz von Pfeifenthon in einen gut streichbaren Brei. Sehr schöne Patinierungen erhält man auch, wenn man die Zinkgegenstände galvanisch mit Messing überzieht, dann in sehr schwachen Essig taucht und in Räume stellt, in denen sich Kohlensäure entwickelt. Wenn man das Eintauchen öfters wiederholt und immer in die Kohlensäure-Atmosphäre stellt, so bildet sich nach längerer Zeit eine festhaftende Schichte von grüner Patina auf denselben, welche der antiken Patina sehr ähnlich ist.

4. Mattgraue und braune Färbung auf Zink.

a) Man löst in $^1/_2$ Liter Wasser (kochend) 15 Gramm Chromalaun und 15 Gramm unterschwefligsaures Natron, mischt mit 25 Gramm Schwefelsäure, filtriert, senkt die Zinkgegenstände ein in die 65 bis 80° C. warme Lösung. Nach Erzielung des gewünschten Farbentones werden die Gegenstände abgespült und getrocknet.

b) Man pinselt eine Lösung von Kupferchlorid auf, spült nach der Einwirkung ab und trocknet. Lässt man dann auf der entstandenen Bronze eine verdünnte Lösung von Kupferchlorid eintrocknen, so erhält man eine schöne Patina. Die Gegenstände laufen in der kalten Lösung langsam an; man erhält bronzebraune Farbe, zuletzt schönes dunkles festhaftendes Schwarz.

c) Nach Elsner löst man Kupfer in Königswasser auf, dampft die Lösung ein und lässt das Kupferchlorid heraus krystallisieren. Beim Bronzieren verfährt man folgendermassen:

Den Gegenstand aus Zink oder Zinklegierung reinigt man mit verdünnter Salzsäure und später mit Wasser, taucht ihn in eine Auflösung des Kupfersalzes und erwärmt ihn über Kohlenfeuer. Verschiedene Temperatur und verschiedene Konzentration der Kupfersalzlösung, sowie Zusatz von Salpetersäure oder Ätzammoniak modifizieren die Resultate. Überstreicht man die Gegenstände mit der Salzlösung und lässt diese an einem luftigen, nicht feuchten Orte eintrocknen, so überziehen sich die Gegenstände mit der sogenannten antiken Patina.

5. **Dunkelblau auf Zink.** Man taucht in eine Lösung von 60 Gramm Nickelammoniumsulfat, 60 Gramm Salmiak in 1 Liter Wasser.

Die Zinkgegenstände färben sich beim Eintauchen in diese Lösung zuerst dunkelgelb, dann braun, purpurviolett, indigoblau; der Überzug haftet fest, so dass er ein leichtes Putzen ganz gut verträgt.

6. Zink mit Grauglanzoxyd zu überziehen.

Man erzeugt auf Zink einen Arsenikniederschlag in einem erwärmten galvanischen Bade mit kräftigem Strome, wobei die Anoden aus Platin oder Messingblech sind. Das Bad besteht aus:

50 Gramm arseniger Säure,
15 „ pyrophosphorsaurem Natron,
50 „ Cyankalium 98 %,
1 Liter Wasser.

7. Grüngraue Patina auf Zink.

a) Nach C. Puscher löst man 50 Gramm unterschwefligsaures Natron in $^1/_2$ Liter kochenden Wassers, fügt 25 Gramm Schwefelsäure hinzu, filtriert die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel ab und senkt die Zinkgegenstände ein.

Nach sehr kurzer Zeit bildet sich ein hellgrüner, glänzender Überzug von Schwefelzink. Bei längerem Verweilen in dem Bade wird der Überzug tiefgrau und starkglänzend. Durch Eintauchen in sehr verdünnte Salzsäure verlieren diese emailleartigen Überzüge ihren Glanz. Durch Betupfen mit Salzsäure und darauffolgendes Eintragen in eine angesäuerte Lösung von Kupfersulfat wird ein schwarzer Niederschlag erhalten.

b) Eine grüne Patina wird auf metallischem Zink ohne vorhergehende galvanische Verkupferung sehr leicht erzeugt durch Überziehen der gereinigten Zinkgegenstände zuerst mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Man hat schon vor vielen Jahren auf diese Weise Zinkgegenstände mit einer Patina überzogen, welche seit jener Zeit sich völlig unverändert an der Luft erhalten hat, und kann daher dieses einfache Verfahren, den Zinkgegenständen eine kupferähnliche, ins Grüne ziehende Patina zu erteilen, als zweckmässig empfohlen werden. Nur ist bei diesem Verfahren Bedingung, dass die Lösungen verdünnt angewendet werden und erst dann die Überstreichung mit kohlensaurem Ammoniak in Anwendung gebracht wird, wenn die Verkupferung vorher vollständig stattgefunden hat; werden die Lösungen zu konzentriert angewendet, so tritt sehr leicht der grosse Übelstand ein, dass die Gegenstände eine schwarze Färbung annehmen, welche durch hierauf folgende weitere Überziehungen nicht mehr fortzuschaffen ist.

8. **Zink mit Lüsterfarben zu überziehen.** Man löst 45 Gramm unterschwefligsaures Natron in $^1/_2$ Kilo Wasser und giesst in die Lösung eine solche von 15 Gramm Bleizucker in 250 Gramm Wasser. Die klare Mischung besitzt, bis nahe zum Sieden erhitzt, die Eigenschaft, sich langsam zu zersetzen und Schwefelblei in braunen Flocken abzuscheiden. Ist nun zugleich ein Metall zugegen, so schlägt sich auf diesem ein Teil des Schwefelbleies nieder und erzeugt so, je nach der Dicke des abgesetzten Schwefelbleies, die Lüsterfarben. Um eine ganz gleichmässige Farbe hervorzubringen, muss man die zu färbenden Gegenstände möglichst gleichmässig erwärmen, und ist dies dadurch zu erreichen, dass man das Gefäss mit der Salzlösung mit einem schlechten Wärmeleiter umgiebt. Zink nimmt dabei eine bronzeartige Farbe an. Ich konnte mit dieser Vorschrift keine befriedigenden Resultate erhalten.

9. Zink mit brillanten Farbenüberzügen zu versehen.

a) Hierzu muss das Zink möglichst rein, besonders thunlichst bleifrei sein. Man reinigt kurz vor der Anwendung der Färbungsflüssigkeit die Gegenstände durch Scheuern mit ganz feinem, durch schwache Salzsäure genetzten Quarzsand, taucht dann schnell in Wasser und trocknet mit weissem Fliesspapier ab. So vorgerichtet, lassen sich nun die verschiedenen Zinkbleche bei gewöhnlicher, mittlerer Temperatur durch einfaches Eintauchen in ein und dieselbe Flüssigkeit mit verschiedenen Farbennuancen bekleiden, je nachdem man dieselben längere oder kürzere Zeit darin verweilen lässt.

Die zur Verwendung kommende Lösung ist eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd. 3 Teile weinsaures Kupferoxyd löst man in einer Lösung von 4 Teilen Ätznatron in 48 Teilen destilliertem Wasser. Arbeitet man bei 10° C., so bedarf es einer Zeit von 2 Minuten, um das Zink violett zu färben. Bei einer Zeitdauer von 3 Minuten erhält man eine dunkelblaue Anlauffarbe, bei $4^1/_2$ Minuten andauernder Eintauchung erscheint das Zink grün, bei $6^1/_2$ Minuten goldgelb, bei $8^1/_2$ Minuten purpurrot. Man spült schnell mit Wasser ab und trocknet. Lässt man länger im Färbebad, so verschwindet die letzte rote Farbe, und an ihrer Stelle erscheint dann von neuem, je nach der Zeitdauer, die eine oder andere der vorhergenannten Farbennuancen. Mit dieser Vorschrift erhält man besonders auf hochpolierten kleinen Gegenständen sehr gute Resultate, insbesonders die Farben: gelblich, braun, rosa und grün. Einen Lack vertragen diese Färbungen nicht.

b) Eine der vorhergehenden Vorschrift ähnliche Angabe von Lüdersdorff zur Erzeugung grüner Anlauffarben auf Zink lautet:

Man bereitet eine Lösung, bestehend aus:

1 Teil Kupfervitriol,
1 „ Weinstein,
12 Teilen Wasser,
24 „ Natronlauge (1 Teil Ätznatron auf 3 Teile Wasser).

Diese Lösung streicht man mittelst eines Pinsels auf die Zinkgegenstände und wartet dann den Zeitpunkt ab, wann die Farbe am fettesten zum Vorschein kommt; dann spült man sogleich ab. Wartet man zu lange, so geht die grüne Farbe in einen weniger angenehmen, bräunlichgrünen Ton über. Am besten

gelingt die grüne Anlauffarbe auf matt gebeizten Gegenständen, auch auf solchen, die vorerst leicht verkupfert waren. Auf glänzenden Flächen nimmt sie nach dem Abtrocknen mehr das schillernde Ansehen der Flügeldecken des Goldkäfers an, ohne jedoch dieselbe Schönheit zu erlangen. Die Färbungen sind ganz ähnlich denen, die man mit der Lösung a) erhält; besonders schön fallen sie auf kleinen polierten Zinkgegenständen aus; ist die gewünschte Farbe durch Tauchen erreicht, so muss sofort gespült werden. Die Färbungen sind festhaftend, aber gegen Lacke empfindlich, z. B. Schellacklösungen u. s. w.

An Stelle der obigen Lösung kann man auch eine solche mit 30 Gramm Kupfertartrat, 40 Gramm Natriumhydroxyd und 480 Gramm Wasser verwenden. Die Lösung soll 10° C. zeigen. Das Kupfer schlägt sich auf dem Zink dann in Gestalt eines zusammenhängenden Häutchens nieder, das die Farben dünner Blättchen zeigt. Man erhält in ca. 2 Minuten Violett, 3 Minuten Dunkelblau, $4^1/_2$ Minuten Grün, $6^1/_2$ Minuten Goldgelb, $8^1/_2$ Minuten Purpurrot.

Mittelst nachfolgender Lösung erhält man auf Zink die Regenbogenfarben:

1 Teil Kupfervitriol,
1,5 Teile Rohrzucker,
5 „ Wasser,
30 „ Natronlauge (1 Teil Ätznatron, 3 Teile Wasser).

In dieser Flüssigkeit nimmt Zink, wenn es rein und blank ist, nach einem vorangehenden Kupferanfluge in folgender Reihe die schönsten Regenbogenfarben an. Zuerst erscheint ein schönes Gelb, dann Rot, dann Violett, Blau und Grün. Lässt man das Zink über die grüne Farbe hinaus in der Flüssigkeit, so fängt nach deren Verschwinden die Farbenreihe von vorne an, und dies wiederholt sich einige Male, bis zuletzt der Ton missfarbig wird. Eine Hauptbedingung für das Gelingen ist hier eine recht reine glänzende Oberfläche, besonders wenn man die Gegenstände mit einer der Farben bekleiden will, indem im entgegengesetzten Falle mehrere zugleich erscheinen. Sollten die Farben nicht gleich erscheinen, so braucht man den Gegenstand nur einmal abzuspülen und abzutrocknen und wieder in das Bad hineinzulegen, um den Anlauf alsbald eintreten zu sehen. Ist die beabsichtigte Farbe erreicht, so muss man sofort den Gegenstand abspülen und abtrocknen. Wir erwähnen noch, dass die

hier zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden müssen, da sie sonst durch Kohlensäureaufnahme aus der Luft unwirksam werden. Man erhält auf diese Art sehr schöne, brillante Färbungen; dieselben können auf gleiche Weise auch auf kleinen eisernen und vermessingten eisernen Gegenständen erhalten werden. Goldlack auf Zink siehe bei Eisen.

II. Färben des Zinns.

a) Färben des Zinns im allgemeinen. Das Zinn verhält sich, was die Metallfärbung anbelangt, ähnlich dem Zink; auch sein höheres Oxyd (Zinnoxyd) ist wie das des Zinks weiss, sein niederes Oxyd (Zinnoxydul) unansehnlich grau bis schwarz, und wenn auch das Zinn mehr gefärbte Verbindungen aufweist, die ihrer Farbe nach zur Metallfärbung verwendbar wären (z. B. Zinnoxydul [schwarz], Zinnsulfür [braun], Zinnsulfid [gelb]), so lassen sich diese Verbindungen doch nicht zur chemischen Metallfärbung verwenden, weil es nicht gelingt, diese Verbindungen in einer für die Metallfärbung geeigneten Weise auf der Oberfläche zinnerner Gegenstände leicht zu erzeugen.

Es ist auch beim Zinn, wie beim Zink, die beste Art der Färbung, dass man das Zinn zuerst entweder galvanisch, oder mittelst einer der Seite 40 beschriebenen Kontaktmethoden leicht verkupfert und dann diese Kupferschichte nach einer der bei Kupfer angegebenen Methoden färbt, wodurch sich dem Zinn alle bei Kupfer besprochenen Färbungen nach reicher Auswahl erteilen lassen.

Doch sind ausserdem auch einige Methoden zur direkten Färbung des Zinns bekannt, welche ich nachstehend mitteile und welche gegebenen Falles mit gutem Erfolge zur Anwendung kommen können. Diese Methoden gründen sich auf die Fällung anderer Metalle, wie z. B. Arsen, Quecksilber, Kupfer, Platin u. s. w. durch Zinn aus Lösungen derselben, wodurch diese Metalle in fein verteiltem Zustande bei gehöriger Verdünnung der Lösung, festhaftend und verschieden gefärbt, die Zinnoberfläche bedecken.

b) Besondere Methoden zum Färben des Zinns.

1. Zinn wird entweder galvanisch oder nach den S. 40 beschriebenen Kontaktmethoden verkupfert und nach den bei Kupfer beschriebenen Methoden beliebig gefärbt. Da das

Zinn schon bei 228° C. schmilzt, so wird man die Färbeverfahren auf trockenem Wege mit einer mässigen Temperaturerhöhung wählen müssen.

Lötzinn verkupfert man am besten direkt mit einer 3—4 prozentigen Kupfersulfatlösung; gefärbt kann Lötzinn mit den bei Messing angegebenen Arsenbeizen werden.

2. **Bronzeähnliche Färbung auf Zinn.** a) Man bereitet 2 Lösungen wie folgt:

1. 1 Teil neutrales essigsaures Kupfer,
   4 Teile Essig,
2. 1 Teil Kupfervitriol,
   1 „ Eisenvitriol,
   20 Teile Wasser.

Man bestreicht die Gegenstände mit Lösung 2, lässt trocknen und bürstet mit einer weichen Bürste und gepulvertem Blutstein; dann trägt man Lösung 1 auf, lässt wieder trocknen und poliert mit einer über Wachs gestrichenen weichen Bürste.

Zinn kann auch eine kupfer- oder bronzeartige Färbung erhalten, wenn man dasselbe mit Weinstein, der mit verdünnter Kupfersulfatlösung befeuchtet wurde, anreibt.

b) Durch Kochen löst man in 10 Teilen Essig 2 Teile gewöhnlichen Grünspan und 1 Teil Chlorammonium (Salmiak) und verdünnt die Flüssigkeit mit 100 Teilen Wasser. Die Flüssigkeit wird dann filtriert, zum Kochen erhitzt und über die zu bronzierenden Gegenstände gegossen, welche in einem geeigneten Kessel so eingelegt sind, dass sie überall von der Flüssigkeit frei berührt werden können. Dann wird der Kessel wieder aufs Feuer gesetzt und unter öfterem Nachsehen so lange weiter erhitzt, bis der Bronze-Überzug genügend erscheint, worauf sofort abgegossen wird.

Die Gegenstände werden dann leicht abgespült und mit farblosem Firnis überzogen.

Je verdünnter die Grünspanlösung war, desto langsamer geht zwar die Operation von statten, aber die Überzüge werden auch desto gleichmässiger und fester.

c) Auch durch Bestreichen und Trockenreiben mit nachstehender Lösung erhält man auf Zinn eine ganz geeignete Färbung:

25 Teile Salmiak (Chlorammonium),
6 „ Kleesalz,
1 Liter Essig.

3. **Einen haltbaren und sehr warmen sepiabraunen Ton erzeugt man auf Zinn und dessen Legierungen** durch einmaliges Überpinseln mit einer Lösung von 1 Teil Platinchlorid in 10 Teilen Wasser und Trocknenlassen des Überzugs; hierauf wird in Wasser gespült, wieder getrocknet und mit einer weichen Bürste gebürstet, bis sich der erforderliche braune Glanz eingestellt hat.

4. **Eine dunkle, grauschwarze Färbung erzielt** man auch durch eine Lösung von Eisenchlorid.

5. **Eine schwarze Färbung** erhält man mit nachstehender Lösung, welche sehr gute Resultate giebt:

Man löst 5 Gramm Wismuthsubnitrat in 50 ccm. Salpetersäure, setzt 80 Gramm Weinsäure zu und verdünnt das ganze zu 1 Liter.

Um Zinnobjekte mit der gegenwärtig sehr beliebten silbergrauen Färbung zu versehen, hat Dr. Stockmeier folgendes Verfahren angegeben:

Zu einer Lösung von 3 Gramm Wismuthylnitrat in 10 cc Salpetersäure (1,4 Bé.) setzt man 10 Gramm Weinstein, 40 Gramm Salzsäure und 1 Liter Wasser und taucht in die so gewonnene Flüssigkeit die völlig entfetteten Objekte. Die Zinngegenstände erscheinen von dunkelstahlgrauer Farbe, sobald das auf der Oberfläche sitzende überschüssige und pulverförmig ausgeschiedene Wismuth weggenommen ist. Hierauf reibt man den Gegenstand mit einer der bekannten Anreibeversilberungsmischungen ab (z. B. 12 Gramm Silbernitrat, 35 Gramm Kochsalz, 20 Gramm Weinstein, 100 Gramm Kreidepulver und etwas Wasser). Durch die hierdurch bewirkte minimale Versilberung erglänzen besonders die hervortretenden Teile des Objektes in einem warmen, silbergrauen Tone, während die tiefer liegenden Partien ihre stahlgraue Färbung beibehalten. Nach dem Abwaschen und Trocknen des Gegenstandes erscheint ein Überzug mit Konservier- oder Celluloidlack angebracht, um ein Anlaufen der dünnen Silberschicht und ein dadurch bedingtes Nachdunkeln der Färbung zu verhüten.

Brauchbar ist auch eine Lösung von

12 Gramm neutralem, essigsaurem Kupfer,
3 „ Chlorammonium,
20 „ Essig,
500 „ Wasser

stark mit Salzsäure oder mit Salpetersäure angesäuert.

6. Tinte für Zinn und Weissblech.

a) 1. 6 Teile Kupfervitriol,
3 „ chlorsaures Kali,
70 „ Wasser;
2. 0,05 „ Wasserblau (Anilinblau).
20 „ Wasser,
5 „ verdünnte Essigsäure.

Beide Lösungen werden gemischt.

Das entfettete Zinn oder Weissblech wird zuerst mit einer Lösung von gleichen Teilen Zinkchlorid und Salzsäure abgerieben, dann mit obiger Tinte darauf geschrieben.

Natürlich kann man auf diese Weise auch das Zinn oder verzinnte Waren schwarz färben.

b) Nach Chevalier:

Man löst 1 Teil Kupfer in 10 Teile Salpetersäure; nach der Lösung setzt man noch 10 Teile Wasser zu. Man schreibt mittelst einer Kielfeder. Das Weissblech muss vorher mit trockener Schlemmkreide geputzt werden.

7. **Dekorierung von Weissblech** nach H. Bering. Man erhitzt das Weissblech bis zu einer Temperatur, bei welcher das Zinn zu schmelzen anfängt, und taucht dasselbe dann schnell in eine Flüssigkeit, welche aus 2 Teilen Salzsäure, 1 Teil Salpetersäure, 3 Teilen Wasser und $^1/_4$ bis $^1/_8$ Teil doppeltchromsaurem Kali besteht; so erhält man tiefschwarze Flecken, welche noch dunkler werden, wenn man etwas Zinksalz hinzusetzt. Werden nun die Bleche gut abgespült, alsdann mit Salzsäure übergossen, die man dann langsam vom Bleche ablaufen lässt, so dass nur noch eine schwache, sauere Flüssigkeit bleibt, und übergiesst man dann die Platte mit einer Lösung von 10 Teilen unterschwefligsaurem Natron in 120 Teilen Wasser, so erhält man in den verschiedensten Farben spielende Krystalle, je nachdem die Einwirkung längere oder kürzere Zeit gedauert hat. Hierauf spült man mit Wasser, dann mit Weingeist ab und überzieht mit einem passenden Firnis.

8. Dekorationen auf Zinn.

Moirée métallique. Die Oberfläche zinnerner oder verzinnter Gegenstände, namentlich des Weissblechs, ist zwar völlig glatt und spiegelnd, aber die Struktur der Masse ist trotzdem eine entschieden krystallinische, welche alsbald zum Vorschein kommt, wenn man die äusserste Schicht in einer Säure behandelt.

Die so erhaltenen, perlmutterartig glänzenden blätterigen Formen hat man Metallmohr (moirée metallique) genannt und benutzt dieselben bei der Dekorierung des Weissblechs zur Hervorbringung prachtvoller Effekte.

Will man mit der Herstellung derartiger Dekorationen sich beschäftigen, so bedenke man zunächst, dass dieselben auf der krystallinischen Beschaffenheit des reinen Zinns beruhen, dass also zum Gelingen der Arbeit ein mit möglichst reinem Zinn überzogenes Blech erforderlich ist. Kleine Beimengungen von Wismuth oder Kupfer und Silber sollen zwar ganz besonders eigentümliche Krystallbildungen veranlassen; dieselben dürften aber nicht so häufig anzutreffen sein, als ein Gehalt von Blei, welches je nach seiner Menge die Entstehung der Krystalle mehr oder weniger beeinträchtigt oder ganz verhindert.

Die im Handel vorkommenden Bleche zeigen zwar die Moirierung ohne besondere Vorbereitung. Dieselben sind jedoch bei ihrer Herstellung sehr langsam erkaltet, und es haben infolgedessen die Metalle eine für den beabsichtigten Zweck gewöhnlich zu grosse Ausdehnung erlangt. Man wird daher in den meisten Fällen gut thun, durch Erhitzen der Bleche bis zum Schmelzpunkt des Zinns, also bis etwa 230° C., und nachheriges Abkühlen derselben, eine neue Krystallisation zu erzeugen. Hierbei hat man es durch die Leitung des Abkühlungsprozesses ganz in der Hand, welche Ausdehnung man den Krystallflächen geben will. Je langsamer jener vor sich geht, um so grösser werden die Flächen, je schneller er sich vollzieht, um so kleiner und dichter zusammengedrängt erscheinen sie, so dass man durch schnelles Eintauchen des erhitzten Bleches in Wasser ein feinkörniges, granitähnliches Gefüge erzielen kann. Diese Operationen des Schmelzens und Abkühlens lassen sich nun in vielerlei Weise abändern, und ebenso verschieden werden die Resultate sein. Durch Erhitzen einiger Stellen einer Blechtafel mittelst einer Flamme oder des Lötkolbens und schnelles Abkühlen erhält man die Krystalle in sternförmigen Gruppierungen; auch durch Abkühlen einzelner Punkte der gleichförmig erhitzten Tafel durch auffallende Wassertropfen entstehen jene. Mit dem Lötkolben kann man auf der Rückseite des Bleches entworfene Zeichnungen überfahren, oder durch Auflegen einer Schablone auf die geschmolzene Zinnschicht und Abkühlen der nicht bedeckten Stellen durch einen aufgeblasenen Luftstrom die mannigfaltigsten Formen, auch einzelne Buchstaben und ganze Inschriften erzeugen.

Zur Freilegung der auf die eine oder andere Weise hervorgerufenen Krystallbildungen bringt man die Bleche in eine Beize aus

2 Teilen Salzsäure,
1 Teil Salpetersäure,
3 Teilen Wasser,

spült sie gut in Wasser, wäscht mit verdünnter Ätzkalilauge nach, um etwa gebildetes Zinnoxyd zu entfernen, und trocknet gut ab.

Eventuell kann man in dieser Flüssigkeit 2 Teile Zinnsalz lösen.

Nach Angaben von Dr. Stockmeier werden zur Moiréebildung die entfetteten Bleche mit 50% Eisenalaunlösung bestrichen. Auch Chlorwasser soll gute Resultate geben.

Die fertigen Bleche müssen möglichst bald mit einem passenden Lacke überzogen werden; am geeignetsten sind gewisse farblose oder gefärbte durchsichtige Spirituslacke, welche nach dem Trocknen einen nicht zu spröden, sondern biegsamen Ueberzug hinterlassen.

9. Altmachen von Zinngegenständen.

Um den Gegenständen aus Zinn und Zinnbleilegierungen ein altertümliches Ansehen zu verleihen, wurden dieselben bislang mit einer Lösung von Platinchlorid behandelt, wodurch sepiabraune Töne von grosser Wärme erzielt werden. Wegen des hohen Preises des Platins kann man diese Färbung wohl nur noch vereinzelt erzeugen und empfiehlt H. Stockmeier deshalb, statt dessen verdünnte salzsaure Lösungen von Antimonchlorid, z. B. den käuflichen Liquor Stibii chlorati, mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt. Man bepinselt die Gegenstände mit Chlorantimonlösung, lässt eintrocknen und reibt vorsichtig ab. Zum Schlusse reibt man mit Öl ein. Bedingung für ein gutes Gelingen ist die vorherige völlige Entfettung der Zinngegenstände.

Verdünnte Palladiumchloridlösung giebt schöne blauschwarze Färbungen und dürfte somit für manche Dekorationszwecke, wo der Preis nicht allzusehr in den Vordergrund tritt, anwendbar sein.

III. Färben des Kupfers.

a) Färben des Kupfers im allgemeinen. Die Färbungen, welche man auf dem Kupfer hervorbringt, beruhen vor allem auf der Bildung von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben auf seiner Oberfläche, resp. in der Verwandlung der oberflächlich liegenden Kupferteilchen in Kupferoxydul, Kupferoxyd

und Kupfersulfid. Das Kupfer verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff; von diesen Sauerstoffverbindungen kommen für die Metallfärbung das Kupferoxydul (bestehend aus 88,82 % Kupfer und 11,18 % Sauerstoff) und die höhere Sauerstoffverbindung, das Kupferoxyd (bestehend aus 79,87 % Kupfer und 20,13 % Sauerstoff), in Betracht. Von den Schwefelverbindungen interessiert uns hier nur das Kupfersulfid (bestehend aus 66,5 % Kupfer und 33,5 % Schwefel).

Das Kupferoxydul bildet verschiedene Modifikationen, d. h. es kann bei gleicher chemischer Zusammensetzung in verschiedenen physikalischen Zuständen und damit in verschiedenen Farben erscheinen, welche von Gelb durch Orange bis Carmoisinrot und Braun bis Braunschwarz gehen können, je nach den bei der Bildung derselben obwaltenden Bedingungen. Dazu kommt noch, dass auch diese verschiedenen Modifikationen je nach der Dicke der erzeugten Schichte oder der Menge der in diese Verbindung übergeführten Kupferteilchen wieder in verschiedenen Nuancen erhalten werden können. Das Kupferoxyd ist je nach der Dicke der Schichte braun bis schwarz. Man sieht, dass man schon durch Erzeugung dieser Oxyde in verschiedenen Modifikationen und dicken oder dünnen Schichten sehr verschiedenartige Färbungen hervorzubringen im Stande ist.

Durch diese Überzüge werden Kupfergegenstände, abgesehen von dem schöneren Aussehen, auch viel dauerhafter gegen die Einwirkung der Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure.

Aber auch durch Bildung der Schwefelverbindung des Kupfers lassen sich je nach Art der Erzeugung und der Dicke der Schichte Färbungen herstellen, welche das Kupfer von hellbraungelb durch braun bis braunschwarz, grauschwarz und tief blauschwarz erscheinen lassen.

Es gelingt dadurch, dem Kupfer den hellsten Bronzeton bis zur dunkelbraunschwarzen Farbe der antiken Bronzen zu erteilen.

Durch Bildung von basisch-kohlensaurem Kupferoxyd oder basischen Kupferchloriden lässt sich die antike Patina in ihren verschiedenen Nuancen erzeugen. Es ist vielleicht kein Metall, welches seine Verbindungen bei Anwendung geeigneter Mittel so leicht erzeugen lässt, als gerade das Kupfer, wenn man die verschiedenen Bedingungen kennt, unter denen das Kupfer mit dem Sauerstoff oder dem Schwefel u. s. w. in die verschiedenen Verbindungen eintritt.

Das zusammenhängende Kupfer oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur weder an trockner noch an feuchter Luft, wenn diese kohlensäurefrei ist.

Das Kupfermolekül vermag das Sauerstoffmolekül bei gewöhnlicher Temperatur ohne Beihilfe gewisser Körper nicht zu spalten und zur Verbindung zu veranlassen. Dies gelingt erst, wenn man die Kupfermoleküle beweglicher und damit reaktionsfähiger macht, sei es durch Erhöhung der Temperatur, also durch Erhitzen des Kupfers, oder durch chemische Mittel, welche den Sauerstoff an das Kupfer übertragen.

Erhitzt man das Kupfer zum Glühen, so wird es gleich hellgelb, dann rot, dann violett (Kupferoxydul) und überzieht sich zuletzt mit einer schwarzen Rinde, die der Hauptsache nach aussen aus Oxyd, nach innen zu aus Oxydul besteht und nach dem Erkalten, besonders beim raschen Abkühlen durch Eintauchen in Wasser in Schuppen abfällt. Es ist dies der bekannte Kupferhammerschlag (Kupferoxyduloxyd).

Beim geeigneten Erhitzen des Kupfers können, durch stattfindende Oxydation, auch sog. Anlauffarben erzeugt werden.

Über die Anlauffarben der Metalle hat in jüngster Zeit die physikalisch-technische Reichsanstalt in Berlin bemerkenswerte Mitteilungen gemacht.

Darnach bringt die durchscheinende Oxydschichte, welche sich unter der Einwirkung der Wärme an der von Luft umspülten Oberfläche der Metalle bildet, mit ihrer fortschreitenden Verstärkung die bekannten Farben dünner Blättchen in einer bestimmten Folge hervor, welche eine nach der Wellenlänge des Lichtes bestimmte Wiederkehr der Farbenskala zeigt. Stahl z. B. zeigt, wie auch das sich ähnlich verhaltende Gusseisen im wesentlichen gelbe, rote, violette, blaue Töne bis zu Meergrün. — Man unterscheidet fünf Reihen von Farben. In der ersten Reihe ist die Reihenfolge blassgelb, hellgelb, dunkelgelb, hellblau und meergrün. In den anderen Reihen wiederholen sich ungefähr dieselben Farben, nur sind dieselben näher an einander gerückt. In der letzten Farbenskala, die bei hohen Temperaturen eintritt, lassen sich schon keine Nuancierungen mehr unterscheiden, wir sehen nur noch rot und grün deutlicher hervortreten. Die Farben und die Reihenfolge derselben entsprechen ganz den Interferenzerscheinungen der sog. Newton'schen Ringe, welche entstehen, wenn man eine schwach gekrümmte Linse auf eine planparallele Platte presst. Wichtig

für die Praxis ist der Umstand, dass die Farbenbänder verschiedene Breiten aufweisen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine Farbe um so leichter im Luftbade zu erzeugen und um so haltbarer ist, ein um so breiteres Band dieselbe ursprünglich auf einem Versuchsstab in der Farbenskala geliefert hat. Die chemische Zusammensetzung des Metalles hat, wie die Untersuchungen mit englischem und deutschem Werkzeugstahl und mit Wolframstahl ergeben haben, hierbei einen grossen Einfluss. Ebenso der Grad der Härte, indem gehärtetes Material die einzelnen Nuancen später annimmt als das weiche. An einem angelassenen Stück treten die weicheren Stellen eher gefärbt auf.

Die Farben hängen von der Temperatur und von der Dauer derselben ab, so dass man bei hoher Temperatur bei kurzer Einwirkung dieselben Färbungen erzielt als bei längerer Einwirkung geringerer Wärme. Schwächere Temperaturgrade bei längerer Einwirkung sind vorzuziehen, da dann die Oxydschichte eine grössere Festigkeit erlangt, doch scheint es für ede Nuance eine gewisse Grenze zu geben, unter welche die Temperatur nicht herabgehen darf, oder was dasselbe ist, für jede Temperatur einen gewissen Punkt der Farbenskala, über den hinaus sie nicht mehr wirkt.

Vor dem Freihängen der Stücke in das Luftbad ist es zweckmässig, Stahl bis 220 ° vorzuwärmen, um ein Beschlagen der Stücke zu verhindern. Auch hängt das gute Gelingen von der Beschaffenheit der Oberfläche ab; je besser und glatter dieselbe ist, desto schöner und gleichmässiger treten die Anlauffarben auf. Auch müssen die Objekte fettfrei sein, da sonst Flecken entstehen. Die Wirkung des Fettes kann man gegebenen Falles zu Verzierungen benutzen.

Was nun die Anlauffarben speziell beim Kupfer betrifft, so sind auch hier dieselben die Folge der Oxydation der Kupferoberfläche, indem sich unter der Einwirkung der Wärme an der von Luft umspülten Oberfläche des Kupfers eine durchschimmernde Oxydschichte bildet. Je nach der Stärke oder Dauer der Erhitzung erreicht man bei Kupfer Färbungen von: Orange, Rosenrot, Violett, Stahlweiss, Messinggelb, Fleischrot, Grün u. s. w. Die Oxydschichte sitzt bei Kupfer ziemlich tief, denn es genügt nicht, z. B. ein misslungenes Stück in verdünnte Säure zu tauchen, um die Färbung verschwinden zu machen, sondern es muss mit Schmirgel behandelt werden. Die Stücke müssen vollständig fettfrei sein, denn der geringste fettige An-

satz, der durch Berührung mit der Hand verursacht wird, erzeugt Flecken, welche in der Farbe erscheinen, die erst bei höherer Temperatur auftreten würde. Diese eigentümliche Eigenschaft des Fettes, die unter gewöhnlichen Umständen sehr störend wirkt, kann man geschickt zu Zierzwecken ausnützen, indem man den anzulassenden Metallgegenstand an geeigneten Stellen mit einem leichten Fettüberzug versieht. Es lassen sich dadurch schöne Farbenmischungen hervorbringen. Die Kaiserliche physikalische Reichsanstalt, welche ausgedehnte Untersuchungen über Anlauffarben, besonders des Stahles anstellte (siehe Schwirkus, Bayer. Industrie und Gewerbeblatt 1893. S. 173) teilt hierüber folgendes mit:

Im Kunstgewerbe werden die Anlauffarben der Metalle für Zierzwecke nur in ganz geringem Umfang verwendet. Nur die Färbungen der pulverförmigen Malerbronzen werden vielfach durch Anlaufen erzeugt. Hin und wieder wird auch zur Ausschmückung von Stahlflächen die dunkelblaue Anlassfarbe desselben benutzt. Der Grund für die geringe Verwendung der Anlauffarbe liegt wohl nur darin, dass der grosse Reichtum derselben überhaupt nicht bekannt ist und dass es bis jetzt an einem zweckmässigen Verfahren zur Herstellung derselben gemangelt hat. Die Anlauffarben entstehen durch langsam fortschreitende Oxydation einer blanken Metallfläche.

Die Färbung verändert sich mit der Dicke der Schicht. Eine gleichmässige Schicht bildet sich nur dann, wenn die Temperatur in allen Teilen der Metallfläche durchaus dieselbe ist. Diese Gleichmässigkeit der Temperatur ist aber bei den bisher üblichen Anlaufverfahren nicht zu erreichen. Die Reichsanstalt hatte deshalb bei der Beglaubigung der Stimmgabeln anfangs grosse Schwierigkeiten, da für diese, um etwaige spätere Beschädigungen der Gabeln sofort kenntlich zu machen, das Blauanlassen gefordert werden sollte, und es hier darauf ankam, mehrere Flächen desselben Körpers mit gleichmässiger Färbung zu überziehen. Es gelang schliesslich, ein einfaches Luftbad zu konstruieren, in welchem die Stimmgabeln in heisser Luft angelassen werden und welches eine Beobachtung und Überwachung des ganzen Oxydationsprozesses möglich macht. Die in diesem Apparate herrschenden Luftströmungen gleichen die Temperatur nahezu aus und thatsächlich ist damit die verlangte gleichmässige Färbung erzielt worden.

Der Apparat besteht aus einem doppelwandigen Gefäss aus

Eisenblech, dessen äusserer Mantel zum Schutz gegen Wärmeausstrahlung mit Asbestpappe bekleidet ist. Unten wird der Mantel von einem gewölbten Siebboden, über welchem sich ein feinmaschiges Drahtsieb befindet, verschlossen. Die Siebe dienen dazu, die von unten aufsteigende Wärme gleichmässig zu verteilen. Die innere Gefässwand steht oben mit dem Mantel durch einen Ring in Verbindung, der mit einer Anzahl Löcher versehen ist, so dass die aufsteigenden Heizgase durch sie entweichen können. Ein lose darauf liegender Blechring mit entsprechenden Öffnungen dient zur Regulierung der Temperatur. Das innere Gefäss ist oben offen, trägt dagegen unten einen dicht angefalzten Boden. In dieses Gefäss passt ein Einsatz, welcher zur Aufnahme der anzulassenden Stücke dient und oben mittelst eben aufliegendem Glasdeckel verschlossen ist. Der ganze Apparat steht entweder über Gas- oder Holzkohlenfeuer. Das innere Gefäss wird von den durch den Hohlraum zwischen den beiden zylindrischen Wänden hindurchstreichenden Heizgasen allseitig umspült, die Temperatur ist deshalb im inneren Raum überall nahezu gleich. Die anzulassenden Stücke werden entweder auf den Boden des Einsatzes gebracht oder mit Draht in geeigneter Weise befestigt, jedoch so, dass die zu färbenden Flächen vollständig frei sind.

Der Apparat mit dem Einsatz wird zunächst angeheizt und erst nachdem er die Temperatur 100° C. überschritten hat, werden die Gegenstände mit dem nunmehr auch erwärmten Einsatz eingesenkt. Ist die Temperatur noch nicht so hoch, so erleidet die Färbung dadurch Einbusse, dass sich Wassertröpfchen auf dem Stücke niederschlagen. Um die Höhe der Temperatur im Luftbad vor dem Einhängen ermitteln zu können, bringt man mit dem Einsatz in einem kleinen eisernen Schälchen etwas Lötzinn oder andere Bleizinnlegierung mit niedrigem Schmelzpunkt in das Luftbad und hängt erst, nachdem das Metall geschmolzen ist, den Gegenstand ein. Bei der Schmelztemperatur der erwähnten Legierungen ist ein Beschlagen des Stückes nicht zu befürchten, falls man den Apparat nicht etwa des Einhängens wegen zu lange offen lässt. Es empfiehlt sich deshalb, um ganz sicher zu gehen, ihn solange mit einem geeigneten Stück Blech zuzudecken, bis der fertig gemachte Einsatz wieder eingehängt wird. Ist dies geschehen, so beobachtet man Beginn und Fortgang des Oxydationsprozesses bei steigender Temperatur. Erscheint die gewünschte Farbe, so wird der Einsatz herausgehoben, das Stück zum Erkalten bei Seite gestellt, oder, wie es

bei vielen Metallen und Farben nötig ist, schnell in reines Wasser getaucht. Soll der Apparat noch weiter benutzt werden, so wird durch Verringerung der Feuerung die Anfangstemperatur wieder hergestellt.*)

Über die Folge der Anlauffarben liegen nur bei Stahl genaue Angaben vor, wobei aber nur die erste Reihe der Farben berücksichtigt zu werden pflegt. In der That treten mehrere Folgen von Farben hintereinander auf. Man kann selbst bei Stahl fünf Reihen unterscheiden. Erhält man das eine Ende eines blanken Stahlstabes, welcher auf gut leitender Unterlage ruht, längere Zeit in Rotglut, so erscheint zunächst an der Glühstelle die erste Farbenreihe aus Gelb, Orange, Purpur, Violett und Blau. Während diese Reihe, sich allmählig verbreiternd, dem anderen Ende des Stabes zustrebt, erscheint eine zweite Folge von Farbenbändern, welche schmäler ist und dieselben Farben in matteren Tönen führt, darauf folgt eine dritte Reihe mit nur vier erkennbaren Farben, dieser folgen noch zwei Reihen, welche nur noch Rot und Grün erkennen lassen. Bei besonderen Vorkehrungen in der Beleuchtung lässt sich sogar noch eine sechste Wiederholung beobachten.

Die leichte Anwendungsweise des Luftbades und vor allem die damit erreichbare Sicherheit in der Herstellung ein und derselben Farbe auf verschiedenen Stücken desselben Metalles, legte die Frage nahe, wie sich denn andere Metalle darin verhalten, und diese Untersuchungen ergaben überraschende Resultate. Es entwickelten sich vor den Augen des Beobachters je nach Art des Metalles alle Töne der fünf Reihen in prächtigem Glanze. Es konnten im Ganzen bei jedem Metall etwa 25 verschiedene Farben unterschieden werden. Je nach der Grundfarbe sind die Nüancierungen so verschieden, dass es nicht gelang, sie auch nur annähernd genau zu bezeichnen.

Diese Versuche wurden auf 20 verschiedene Metall-Legierungen ausgedehnt, welche ihrer Grundfarbe nach in drei Gruppen zu scheiden sind: 1. Solche mit rötlicher Grundfarbe, Kupfer und sehr kupferreiche Kupferzinnlegierungen (alle Bronzen). 2. Solche mit gelber Grundfarbe, Messing und ähnliche zinkreiche Kupferlegierungen. 3. Weisse Grundfarbe, Stahl, Nickel und Kupfer-

*) Zu bemerken ist noch, dass ein neuer Apparat vor dem Gebrauch bis zur Schmelztemperatur des Bleies zu erwärmen ist, um alles von Rohren herrührende Oel zu verdampfen.

nickelzinklegierungen (Neusilber), sowie zinnreiche Kupferzinnlegierungen (Glockenguss). Bei Kupfer findet sich nachstehende Farbenreihe: 1. Reihe: Hellbraunorange, Rotbraunorange, Rosenrot, Violett, Stahlweiss, Messinggelb, Dunkelgelb. 2. Reihe: Orange, Rosenrot, Blaugrün (Grünspan). 3. Reihe: Fleischrot, Blassgraugrün. 4. Reihe: Graurot, Graulila. 5. Reihe: Stumpfes Grau.

Es ist hierbei zu bemerken, dass das Blaugrün am Ende der zweiten Reihe sofort verschwindet, wenn das Stück nach erreichter Färbung an der Luft erkaltet, deshalb muss dasselbe schnell in reines Wasser getaucht werden, wobei die Farbe nicht im Geringsten leidet. Es ist das einzige Mittel, sie in ihrer vollen Pracht zu erhalten.

Die Bronzen der ersten Gruppen haben eine rotgelbe bis dunkelgelbe Grundfarbe. Ihre Anlauffarben weichen von denen des Kupfers etwas ab. Sie zeigen in der ersten Reihe statt Braunorange Rotorange, während statt der roten Farbentöne Violett und Blau auftreten. Speciell bei Statuenbronze sind die Farben äusserst prächtig. In der dritten und vierten Reihe tritt das Rot (bei dieser Bronze tiefes Braun) stets irisierend auf.

Die Farben der zweiten Gruppe sind zahlreicher, hier herrscht das Gelb vor. Die Farben eines sogenannten Messing II des Handels sind folgende: 1. Reihe: Gelborange, hellgoldfarbig, Goldorange, goldockerfarbig, Braungold, Rosenrotgold, Violettrosenrot, Hellrosa, Stahlweiss. 2. Reihe: Gelborange, Rosenrot, Blaugrün, Grün. 3. Reihe: Gelb, Rosenrot, Grün. 4. Reihe: Rot, Grün.

Die mitunter eigentümlichen Bezeichnungen lassen schon erkennen, wie schwer die Farben zu unterscheiden und wie gross der Reichtum derselben ist. Bei den übrigen Metallen dieser Gruppe bedingt die veränderte Grundfarbe andere Nuancierungen. Die dunkelgoldfarbigen, roten und violetten Farbentöne der ersten Reihe sind auch nur in der Hitze sichtbar, beim Erkalten an der Luft machen sie einem graugelben Tone Platz; es ist deshalb auch hier nötig, die Stücke schnell in reinem Wasser abzukühlen.

Die Farben der dritten Gruppe, der weissen Metalle, lehnen sich an die Farben des Stahles an. 1. Reihe: Blassgelb, Hellgelb, Dunkelgelb, Orange, Purpur, Violett, Dunkelblau, Hellblau, Meergrün. 2. Reihe: Weissgelb, Orange, Graurot, Graues Dunkelblau, Graues Hellblau, Graugrün. 3. Reihe: Gelblichgrauweiss, Graurot, Grauviolett, Graugrün. 4. Reihe: Graurot, Graugrün. 5. Reihe: Graurot, Graugrün.

Das reine Nickel oxydiert nur in der Rotglühhitze, und seine Farben sind fast die gleichen wie beim Stahl. Sie lassen sich nur bis zum Ende der zweiten Reihe herstellen, da die helle Rotglut das deutliche Erkennen der Farben nicht weiter gestattet. Bei den Neusilberarten ist bis auf eine sehr zinkreiche Sorte, dem sogenannten Neusilber IV, das Anlaufen nicht zu empfehlen, da die Oberfläche hiervon ein marmoriertes schlechtes Aussehen erhielt. Nur bei der vorgenannten Sorte Neusilber traten die Farben ganz rein auf und erreichten in der zweiten, dritten und vierten Reihe rote und grüne Farbentöne von wunderbarer Zartheit. Trotz aller Mühe konnte das gleiche Material nicht wieder beschafft werden; andere Neusilberquarta-Sorten erhielten beim Anlassen ebenfalls die marmorierten schlechten Farbentöne. — Die sehr zinnhaltigen Kupferlegierungen, Glockenguss u. dgl. nehmen eine matte Färbung an.

Die verschiedenen Metalle erfordern je nach ihrer Zusammensetzung verschiedene Anfangstemperaturen und eine verschiedene Geschwindigkeit in der Steigerung der Temperatur. Die Anlauffarben der ersten Gruppe beginnen etwa bei 150—200° C. Reines Kupfer durchläuft bei langsamer Temperatursteigerung bis etwa 300° C. alle Farben, während diese Temperatur bei den Bronzen höchstens noch bis zur Erzeugung der Farben der dritten Reihe ausreicht. Die Metalle der zweiten und dritten Gruppe beginnen erst bei 300—350° zu oxydieren (Stahl bei 200, kupferreiche Zinnlegierungen bei 150°). Die hohe Temperatur bei diesen beiden Gruppen setzt im allgemeinen der Anwendung der letzten Reihen für die Praxis eine Grenze.

Bei manchen Metallen ist es für das gleichmässige Fortschreiten der Oxydation nötig, langsam frische Luft in den Apparat einzuführen. Dies geschieht, indem man einen Luftstrom bis auf den Boden des Gefässes in feinem Strahle leitet.

Die Vorbereitung der Gegenstände für das Anlaufen erheischt eine grosse Gewissenhaftigkeit, sie müssen durchaus fett-, staub- und oxydfrei sein. Jede Berührung des gereinigten Gegenstandes mit den Fingern, jedes Stäubchen erzeugt in den Anlauffarben Flecken, während stark oxydiertes Metall überhaupt nicht anläuft. Die Oberflächenbearbeitung spielt bei dem Glanze der Farben naturgemäss eine grosse Rolle; je glänzender die Politur, um so feuriger sind auch die Farben. Stumpfe Oberflächen bleiben auch angelassen stumpf. Die prachtvollen Lüsterfarben treten nur bei hochpolierten Flächen ein und sind um so schöner,

je härter und dichter das Metall ist. So überragen die Farben des geprägten Medaillenkupfers an Schönheit diejenigen des gewalzten Kupfers um ein Bedeutendes.

Ein Umstand ist endlich noch zu erwähnen. Sobald die Metallkörper aus dem Luftbad kommen, laufen sie noch, d. h. die Oxydation schreitet infolge der den Körpern noch innewohnenden Wärme bis zu einer gewissen Grenze fort. Um nun die gewünschte Farbe zu erhalten, muss man die Stücke, kurz bevor die Farbe volltönig erschienen ist, herausnehmen oder sie einen Augenblick in reines Wasser tauchen. Dies gilt namentlich vom Stahlweiss der Kupferlegierungen.

Man war nun bestrebt, die Verwendung der Anlauffarben für Kunstgegenstände aus Bronzeguss u. dergl. zu erproben. Die Farben treten auch hierbei in der gleichen Reihenfolge auf. Man konnte jede beliebige Färbung mit der gleichen Leichtigkeit erhalten. Sind die Gegenstände vor dem Anlassen ganz rein, so sind auch die erhaltenen Farben ganz gleichmässig. — Stehen die gereinigten Gegenstände vor der Behandlung im Luftbad einige Zeit an der Luft, so überziehen sie sich mit einer feinen, nicht bemerkbaren Oxydhaut. Reibt man dieselben nun mit einem ganz sauberen Lederlappen ab, so werden nur die von dem Leder berührten Flächen von dem Oxyd befreit, während dasselbe an den tieferliegenden Stellen haften bleibt. Beim Anlassen eilen diese Teile immer um einen bis zwei Farbentöne voraus; die Färbung dieser Flächen ist daher eine andere. Da sich nun immer die nächstfolgende Farbe dazu gesellt, so erhalten die Figuren etwas Lebhaftes. Zu diesen Versuchen dienten unter anderem 3 etwa 20 cm hohe Statuetten des Erwin von Steinbach. Die eine wurde tiefbraun mit grünschimmernden Gewandfalten, die zweite rotbraun mit silberweissen Falten, die dritte braungelb mit braunroten Falten. Die erste war aus sogenanntem Kronenguss (besserer Messing), die anderen beiden aus Statuenbronze. Beim Anlassen von Büsten und ähnlichem Kunstguss wird man wohl immer das Braun der antiken Bronze wählen; diese Farbe tritt bei Bronze in verschiedenen Tönen auf und ist leicht zu erhalten.

Die Dauerhaftigkeit der Farben nimmt mit der fortschreitenden Temperatur zu, am wenigsten haltbar sind bei Kupferlegierungen die Farben der ersten Reihe, so lange sie noch der Grundfarbe naheliegen, dabei dunkeln sie leicht nach und sind auch gegen Anfassen sehr empfindlich. Doch sind auch gerade

diese Farben so grell, dass sie wohl wenig verwendet werden dürften. Am schönsten und dauerhaftesten sind die Farben der zweiten, dritten und bei manchen Metallen auch noch die der vierten Reihe. Eine dunkelbraune Büste befindet sich bereits seit einem Jahre im Freien, ohne dass die Witterung irgend welchen Einfluss auf die Färbung ausgeübt hat.

Für das Kunstgewerbe lassen sich sehr hübsche Effekte durch Verbindung des Anlassens mit dem Ätzen erzielen. Wenn man nämlich mittelst eines neutralen Ätzgrundes Zeichnungen auf einer angelassenen Metallplatte entwirft und die Platte von der übrigen Oxydschicht durch Ätzen mit verdünnter Säure befreit, so erhält man nach Abwaschen des Ätzgrundes mit Benzol die Zeichnung im Ton der Anlassfarbe. Lässt man eine Metallplatte bis zum Grün der zweiten Reihe an, so kann man durch Erwärmen einzelner Stellen mit einer kleinen Stichflamme von unten her verschiedene Farben erzeugen. Es fällt z. B. gar nicht schwer, auf diese Weise einen Strauss mit grünen Blättern und roten oder gelben Blumen herzustellen. Der blankgeätzte Teil des Metalles kann durch chemische Beizen wiederum verschiedenartig gefärbt werden, ehe man den Ätzgrund der Zeichnung entfernt. Auf diese Weise lassen sich die mannigfaltigsten Muster mit leichter Mühe anfertigen. Noch leichter ist diese Art der Dekoration durch Aufdrucken zu erreichen. Als Druckmasse benutzt man eine durchaus säurefreie Mischung von Öl und Kolophonium von geeigneter Konsistenz, als Ätzgrund ein sehr feines Pulver von Mastix und Asphalt, zu gleichen Teilen gemischt. Das Verfahren selbst beruht auf Umdruck oder direktem Druck mittelst Kautschukstempels. Das erstere wird ausgeführt, indem man einen Holzschnitt oder ein Cliché mit der Druckmasse einwalzt und dann mit leichtem Druck auf ein Kissen aus Glyceringelatine abdruckt. Den so entstandenen Abdruck überträgt man auf die angelassene Metallplatte. Bei dem Aufdrucken mit dem Kautschukstempel nimmt man die auf eine Glasplatte aufgewalzte Druckmasse mit dem Stempel ab und bedruckt damit die Metallfläche. Das auf dem Metall befindliche Bild stäubt man mit dem Harzpulver ein, der Ueberschuss des letzteren wird mittels einer Feder vollständig entfernt. Erwärmt man jetzt die Platte leicht, so schmilzt das Harzpulver und bildet einen sehr säurebeständigen Ätzgrund. Die Platte wird nach dem Erkalten in der angegebenen Weise mit verdünnter Säure behandelt. Dieses Verfahren erfordert neben der richtigen Zu-

sammensetzung der Materialien auch etwas Übung, ist aber viel weniger zeitraubend, als das Zeichnen. Die damit hergestellten Bilder erreichen fast die Schärfe des Buchdruckes, und dürfte sich diese Anwendungsweise bei dem grossen Farbenreichtum des Anlassverfahrens weit eher zur Massenfabrikation eignen, während die erste Methode wohl alleiniges Eigentum der Kunst bleiben wird.

Nachträglich mögen noch die in der Reichsanstalt für die Anlaufversuche benutzten Metallarten hier genannt werden:

Gruppe I. Kupfer, gewalzt und geprägt. Gelber Tombak, gewalzt. Kanonenmetall, gegossen und gehämmert. Chrysochalk (Goldkupfer), gewalzt. Auran I, gewalzt. Statuenbronze in Kunstguss. Weicher Rotguss, gegossen und gehämmert. Arsenbronze, gegossen und gehämmert. Phosphor-, Aluminium- und Siliciumbronze gewalzt.

Gruppe II. Messing in verschiedener Zusammensetzung, als Blech und Guss, Kronenguss und Kunstguss.

Gruppe III. Stahl in mehreren Arten, hart und weich. Nickel. Neusilber I und IV. Nickelin. Argentan, gewalzt. Arsenkupfer und Glockenguss gegossen.

Von den Metallen der einzelnen Gruppen besitzen nicht zwei davon genau dieselbe Grundfarbe. Nur bei den Stahlarten sind die Grundfarben ziemlich gleich, eine kleine Abweichung zeigt der Wolframstahl, dessen Farben auch ein mehr erdiges Aussehen haben, während die Färbung des sogenannten naturharten Stahles wohl in demselben Ton, aber sehr matt erscheint.

Das Hauptmaterial der Bild- und Luxusgiesserei dürfte wohl die Bronze in verschiedener Zusammensetzung sein. Gerade dieses Metall eignet sich für Verzierungen durch Anlassen am meisten, und es wäre wünschenswert, wenn die Kunstindustrie der Sache näher träte.

Anders als in trockner, kohlensäurefreier Luft verhält sich das Kupfer in feuchter kohlensäurehaltiger Luft. Da läuft das Kupfer schwarzgrau an und wird zuletzt blaugrün, sog. „Grünspan" oder „Kupferrost", in Wahrheit aber kein Grünspan*), sondern basisch kohlensaures Kupferoxyd. Dieses Produkt finden wir als sog. Patina, antike Patina, auf Münzen und anderen Gegenständen, z. B. Statuen, welche Jahrhunderte lang in der Erde lagen, besonders schön gebildet; über-

*) Grünspan ist essigsaures Kupferoxyd.

haupt erscheinen solche Färbungen in der Regel desto schöner, je langsamer und gleichmässiger sich dieselben bilden können.

Was die antike Patina anbelangt, so hat man davon eigentlich zweierlei Arten zu unterscheiden. Nämlich die obenerwähnte, als eigentliche antike Patina geltende blaugrüne Farbe, herrührend von basisch kohlensaurem Kupferoxyde. Ausser dieser kommt bei kupfernen Gegenständen, welche lange in Erde mit grossem Salzgehalte vergraben waren, eine gelbgrüne Patina oder eine gelbgrüne Inkrustation vor, welche aus basischem Kupferchlorid besteht. Von dieser Verbindung sind alte vergraben gewesene Kupfergegenstände oft so durchsetzt, dass dieselben brüchig und zerreiblich werden.**) (Über Patina siehe auch bei Bronze.)

Noch leichter und rascher, als in kohlensäurehaltiger Luft oder durch Erhitzen unterliegt das Kupfer den Einwirkungen des Sauerstoffs, wenn es mit sauerstoffabgebenden Körpern (Oxyden, Salzen), z. B. Eisenoxyd, gerieben oder, noch besser, damit erwärmt wird. Ebenso, wenn es mit Salzlösungen oder auch, mit alkalischen Flüssigkeiten benetzt, der Luft ausgesetzt wird. So wird Kupfer, mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge benetzt, schon nach wenigen Stunden an der Luft braunschwarz gefärbt. Ebenso wird es durch Befeuchten mit einer mit kohlensaurem Natron versetzten Kochsalzlösung schon nach einigen Tagen mit einer braunen Haut von Oxydul überzogen und so bronziert. So lassen sich durch sehr viele oxydierend wirkende Körper Oxydationen auf Kupfer erzeugen und mit grösster Mannigfaltigkeit bewerkstelligen, je nach Benutzung der entsprechenden Lösungen, deren Verdünnung, Erwärmung u. s. w. Man findet hierbei die eigenartigsten Verhältnisse. So ist es z. B. nicht gleich für die Hervorbringung der Schwefelverbindungen des Kupfers, wie man vielleicht glauben könnte, welche Schwefelverbindungen man anwendet. Es ist ein bedeutender Unterschied, ob man Schwefelkupfer mittelst einer verdünnten Lösung von Schwefelkalium oder mittelst Schwefelbaryum oder Schwefelkalzium hervorbringt. Es erklärt sich dies daraus, dass meist nicht allein das reine Schwefelmetall bei Anwendung dieser Lösungen entsteht, sondern meistens, teilweise wenigstens Doppelverbindungen von Schwefelkupfer und dem zur Färbung angewandten Schwefelmetall. Letzteres tritt

---

**) Über Restaurierung solcher Objekte siehe: Bayr. Industrie- und Gewerbeblatt 1890 S. 239.

also meist in die Verbindung ein und nuanciert die Farbe. Ausserdem wirken hier aber auch molekulare Verhältnisse. Aus ähnlichen Gründen ist es auch bei gewissen Färbungen mittelst Kupfersalzlösungen nicht gleich, welches Kupfersalz man anwendet. Anders wirkt z. B. das essigsaure Kupfer, anders das salpetersaure, anders das Kupferchlorid, das Kupfersulfat u. s. w. Ebenso ist es besonders hier nicht gleichgiltig, in welcher Art die Lösungen auf den Gegenstand aufgetragen werden. Ob getaucht, aufgepinselt, aufgebürstet, ob mit einem Schwamm aufgetragen wird, ob dann der Gegenstand einige Zeit der Luft in benetztem Zustande ausgesetzt oder ob derselbe gleich abgespült wird. In dieser Beziehung lassen sich mit demselben Beizmaterial durch Geschicklichkeit und Verschiedenheit der Handhabung desselben die verschiedensten Nuancen hervorbringen.

Von grösstem Einfluss aber ist der Zustand des Kupfers selbst, ob das Kupfer rein, oder mit anderen Metallen mehr oder weniger verunreinigt ist; dann sind grosse Unterschiede auch bei reinem Kupfer, je nachdem dasselbe gegossen, gewalzt, poliert, je nachdem dessen Oberfläche verändert oder bearbeitet, oder ob es galvanisch niedergeschlagen ist (elektrolytisches Kupfer). Und selbst bei letzterem finden wir Verschiedenheiten, ob es aus dem sauren oder dem alkalischen Kupferbade niedergeschlagen ist. Während das galvanisch niedergeschlagene Kupfer viel reaktionsfähiger und daher leichter zu färben ist als das kompakte Kupfer, ist das aus saurem Kupferbade erhaltene Kupfer wieder viel weniger angriffsfähig als das aus dem alkalischen Bade niedergeschlagene. Der aus saurem Bade erhaltene Kupferniederschlag nähert sich mehr dem kompakten z. B. gegossenen oder gewalzten Kupfer. Für gewisse Fälle thut man also gut, den Niederschlag aus saurem Bade vor der Färbung im alkalischen Bade noch dünn zu verkupfern.

Da das Kupfer: Arsen, Wismuth, Quecksilber und Platin aus deren Lösungen fällt und auf sich niederschlägt, so lassen sich auch diese Lösungen zum Färben des Kupfers verwenden. (Das auf Kupfer niedergeschlagene Quecksilber dient meist zur Überführung in schwarzes Schwefelquecksilber.) Die aus Arsen- und Wismuthlösungen erhaltenen Überzüge bestehen aber nicht aus reinem Arsen oder reinem Wismuth, sondern aus Legierungen derselben mit dem Kupfer. So besteht die in reiner salzsaurer Arsenlösung auf Kupfer erzeugte Färbung aus 32 % Arsen und 68 % Kupfer.

b) Besondere Methoden zur Färbung des Kupfers.

1. Gelb- bis Braunfärben des Kupfers (sogen. Bronzieren oder Brünieren). Durch eine oberflächliche Oxydation des Kupfers lassen sich alle Nuancen von Hellrot bis zu dunklem Kastanienbraun erzielen; ebenso durch Erzeugung einer dünnen Schichte von Schwefelkupfer.

A. Brünieren auf trockenem Wege, wobei entweder durch mechanische Behandlung mit Sauerstoff abgebenden Körpern oder durch Erwärmen allein oder unter gleichzeitiger Anwendung oxydierender Körper die oberflächlich liegenden Kupferteilchen in die verschiedenen Modifikationen des Kupferoxyduls übergeführt werden.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur durch mechanische Behandlung mit Sauerstoff abgebenden Körpern.

1. Nach Reichardt werden die kupfernen Gegenstände vor allem auf das Sorgfältigste gereinigt und poliert — auf diese vorzügliche Politur wird ein Hauptwert gelegt —, dann werden sie mit Leder und feinst gepulvertem Caput mortuum (rotes Eisenoxyd) anhaltend gerieben, bis der hohe Glanz und der dunkle Farbenton erzielt ist.

Die rotbraune Färbung besteht aus reinem Kupferoxydul und bildet sich, indem durch das anhaltende Reiben eine chemische Wechselwirkung eintritt zwischen dem Reibmaterial, Eisenoxyd und dem Kupfer. Ein Teil Sauerstoff verlässt das Eisenoxyd und geht an das Kupfer, um mit ihm das Kupferoxydul zu bilden, welches nunmehr im Augenblicke des Entstehens durch das ununterbrochene Reiben tief in die Poren des Metalles eingetrieben wird.

2. Man nimmt 5 Teile Blutstein*) und 8 Teile Graphit, zerreibt beide Substanzen mit ein wenig Weingeist, bis die Masse einen fast festen Teig bildet, den man für obigen Zweck aufbewahrt.

Will man bronzieren, so rührt man ein wenig dieses Teiges mit Weingeist an und trägt den ganzen dicken Brei auf die Oberfläche der Metalle auf, um ihn auf derselben 24 Stunden lang verweilen zu lassen. Man bürstet dann die Metalle solange mit einer halbharten Bürste, bis sie ein glattes und glänzendes Ansehen erhalten.

*) Natürlich vorkommendes Eisenoxyd.

Das abfallende Pulver kann man sammeln und für denselben Zweck in vorkommenden Fällen wieder benutzen. Indem man auf verschiedene Weise die Verhältnisse des Blutsteins und des Graphits mit einander verändert, lässt sich ganz nach Belieben eine helle oder dunkle Farbe herstellen. Nach dem sog. Kupferschmiedverfahren wird der kupferne Gegenstand einfach mit einem Gemisch von Eisenoxyd (Röthelpulver) und Eiweiss- oder Wasserglaslösung angestrichen; nach dem Trocknen wird poliert.

b) Durch Erwärmen. Man erlangt eine schöne Bronzefarbe auf die Weise, dass man die Gegenstände, z. B. Medaillen, in einem Sandbade bis zu einer gewissen Temperatur erwärmt. Man muss sich beeilen, sie aus dem Sandbade zurückzunehmen, sobald die gewünschte Farbe gekommen ist. Doch ist dieses Verfahren in seinen Resultaten sehr unsicher. Die entstandene Farbe besteht auch hier aus Kupferoxydul. Durch Erhitzen kupferner Gegenstände, welche vorher mit Wachs oder Fett eingerieben sind, Abreibung mit einem Wolltuche und Wiederholung der Operation erhält man kastanienbraune bis carmoisinrote Färbungen, wobei aber, da der Grad und die Dauer der Erhitzung von grossem Einflusse sind, nur bei grosser Übung gleichmässige Resultate erzielt werden können. Auch sind auf vorstehende Weise kleinere Gegenstände viel leichter zu behandeln, als grössere.

c) Durch Erwärmen unter gleichzeitiger Anwendung Sauerstoff abgebender Körper (Oxyde, Salze etc.).

1. Das Bronzieren mit Eisenoxyd. Das Eisenoxyd, das man auch Polierrot zu nennen pflegt, giebt Kupfermünzen eine ausserordentlich schöne Farbe. Um diese Substanz aufzutragen, erwärmt man die Münze oder Medaille über einem Feuer, bis man sie nicht mehr, ohne sich zu verbrennen, mit den Fingern halten kann. Man breitet dann ein wenig schwach angefeuchtetes Eisenoxyd auf der Oberfläche der zu bronzierenden Münze aus, bürstet aus und bürstet mit einer Juwelierbürste, bis die ganze Münze eine gleichförmige Farbe darbietet. Man kann die Operation, wenn sie nicht gleich aufs erstemal gelingen sollte, wiederholen.

Während dieser Operation wird das Eisenoxyd in den Zustand des Oxyduls zurückgeführt und dem Kupfer die zur Bildung des Oxyduls nötige Menge Sauerstoff abgetreten; man kann auch den Eisenoxydüberzug auf die Weise von der Oberfläche der Medaille entfernen, dass man sie mit einer gesättigten

Lösung von essigsaurem Kupfer in kochendem Zustande übergiesst, worauf man die Medaille mit einem baumwollenen Bäuschchen nur noch zu trocknen braucht.

2. Einen sehr zuverlässigen Erfolg erzielt man mit einem oxydierenden Brei, der je nach der gewünschten dunkleren oder helleren Nuance aus 2 Teilen Eisenoxyd und 1 Teil Graphit, resp. 1 Teil Eisenoxyd und 1 Teil Graphit mit Wasser oder Spiritus bereitet wird. Dieser Brei wird mit einem Pinsel möglichst gleichmässig aufgetragen, und der so eingepinselte Gegenstand an einen warmen Ort (Ofen, Trockenschrank) gestellt. Je dunkler die Farbe verlangt wird, desto höher muss die Temperatur sein und desto länger muss diese auf das Objekt einwirken. Nach entsprechend langer Einwirkung der Wärme entfernt man durch Bürsten mit einer weichen Bürste das eingetrocknete Pulver und wiederholt die Manipulation, falls der Ton nicht genügend dunkel war. Zuletzt überwischt man das Objekt mit einem mit Spiritus befeuchteten weichen Leinwandläppchen oder bürstet es mit einer weichen Bürste und einigen Tropfen Spiritus bis zum vollständigen Trockensein und übergeht dann noch mit einer Bürste, die man auf etwas reinem Wachs abgerieben hat. Der auf diese Weise erzielte, mehr oder weniger dunkle Ton ist ein sehr warmer und gegen den Einfluss der Luft und des Lichtes widerstandsfähig. Die aufgetragene Schichte des oxydierenden Breies soll nicht zu dünn sein; je dicker die Schichte, um so stärker die Wirkung. Durch Erhitzen geht die Bronzierung schneller vor sich und wird die Farbe dunkler. Es muss aber die Schichte vorher langsam getrocknet sein, da eine sonst beim Erhitzen stattfindende stellenweise Erhebung der Masse die Bronzierung fleckig macht.

3. Brünieren von Kupfer. Ein Gemisch von weinsaurem Kupferoxyd mit Eisenrot und Spodium (Knochenkohle) wird mit Wasser zu einer dickflüssigen Masse angemacht, der zu brünierende Gegenstand damit gleichmässig bestrichen, über glühenden Kohlen getrocknet und abgebürstet; dies muss mehrmals wiederholt werden, um eine schöne, gleichmässige Färbung zu erhalten. Nuancen in der Farbe, mehr licht- oder dunkelbraun, werden durch andere Verhältnisse von Spodium und weinsaurem Kupferoxyd erzielt. Gewöhnlich nimmt man von Eisenrot 1 Teil, von den beiden anderen Stoffen je 2 Teile zur Mischung. Die Erhitzung der Gegenstände muss sehr gleichmässig vorgenommen werden, da sonst jene Stellen, welche stärker

erhitzt wurden, etwas dunkler sich färben, ja auch Flecken bekommen.

4. Rotbraun auf kupfernen Geschirren. Deutsches Verfahren. 1 Teil gepulverte Hornspäne, 4 Teile Eisenrot und 4 Teile Grünspanpulver werden mit etwas Essig zu feinem Pulver angerieben, mit diesem das gut gereinigte Kupfer bestrichen und so lange über Steinkohlenfeuer gehalten, bis der Überzug trocken oder schwarz geworden ist; dann wird das Metall gewaschen und abgetrocknet.

Englisches Verfahren. Eisenrot wird mit Wasser zu einem Brei gemengt und mit einer feinen Bürste oder einem Pinsel auf das gereinigte Kupfer aufgetragen; dieses wird dann über Kohlenfeuer erhitzt, bis das Eisenoxyd fest haftet, nach dem Erkalten das überschüssige Pulver abgebürstet und dann das Kupfer, wenn es nicht schon fertige Ware ist, noch geschlagen oder gehämmert. Oder: es wird das wie oben bestrichene Kupfer über den Rauch eines in Holzkohlenfeuer geworfenen Stückes Steinkohle gehalten; durch diesen Rauch entsteht auf dem Kupfer ein Fleck, und wenn derselbe zu verschwinden anfängt, so ist das Metall stark genug erhitzt. Hauptsache ist, dass man den rechten Hitzegrad trifft. Ist er zu stark oder zu schwach, so muss man das Kupfer wieder reinigen und die Arbeit von neuem beginnen.

Chinesisches Verfahren. 2 Teile Grünspan, 2 Teile Zinnober, 5 Teile Salmiak und 5 Teile Alaun werden fein gepulvert und mit Wasser oder Essig zu einem Brei angerührt, der auf das blanke Kupfergerät aufgetragen wird. Das Gefäss wird dann gleichmässig eine Zeit lang über Kohlenfeuer erhitzt — bei weitmundigen Gefässen bringt man die glühenden Kohlen in den inneren Raum —; nach dem Erkalten wird das Gefäss gewaschen, getrocknet und ein neuer Überzug gegeben etc., bis die gewünschte Färbung erhalten ist. Ein Zusatz von Kupfervitriol soll die Farbe mehr ins Kastanienbraune, von Borax mehr ins Gelbe ziehen.

5. Eine braune Färbung wird ferner erhalten durch Anbürsten einer heissen Lösung von 1 Teil salpetersaurem Kali, 1 Teil Chlornatrium, 2 Teile Chlorammonium, 1 Teil Ammoniakflüssigkeit in 95 Teilen Essig bis zum Trockenwerden.

6. Nach Dienst erhält man eine sehr schöne und feuerfeste braune Patina auf Kupfer durch folgendes Verfahren:

1	Gewichtsteil	krystallisierter Grünspan (neutrales, essigsaures Kupferoxyd),
1	„	Salmiak (Chlorammonium).
250	Gewichtsteile	Wasser

werden zusammen in Lösung gebracht und damit die Gegenstände bestrichen. Dieselben werden dann solange über ein Kohlenfeuer gehalten, bis die anfangs grüne Farbe in eine kupferfarbige übergegangen ist. Dann bestreicht man sie nochmals mit der Flüssigkeit, welche jedoch für diesen zweiten Überzug noch bedeutend mit Wasser verdünnt wurde, erwärmt wieder und wiederholt das Überstreichen und Erwärmen so oft, bis die erwünschte, gleichmässig braune Färbung erzielt ist.

Bei verzinntem Kupfer darf jedoch das Zinn nicht in Fluss geraten. Nach einer solchen 5 bis 6maligen Behandlung erhält das Kupfer eine Messingfarbe, nach einer 6 bis 10maligen ein schönes Gelb. Wenn nun das Kupfer vom Gelb in das Braune übergehen soll, so muss man es nicht mehr heiss bestreichen; will man es jedoch sehr hellbraun haben, so muss man dieses Verfahren 20 bis 25mal wiederholen. Ist die gewünschte Farbe erreicht, so legt man das Kupfer in reines Wasser, hütet sich aber, es gleich nach dem Herausnehmen zu putzen oder schnell abzutrocknen. Dieses muss behutsam geschehen; dann hält man das Kupfer über ein schwaches Kohlenfeuer, worauf die Bronzefarbe haltbar und feuerfest wird.

Dass auch dieser Überzug aus Kupferoxydul besteht, sei kurz erwähnt.

Zur Praxis für die vorgenannten vier Verfahren ist zu bemerken, dass sich die jeweilige Behandlung immer der Gestalt und Grösse der Gegenstände anpassen muss, wenn die Arbeit nicht misslingen soll. Kleine und enghalsige Sachen können ohne weiteres über dem Kohlenfeuer erhitzt werden, weithalsige aber und überhaupt grössere Gefässe müssen auch innen durch glühende Kohlen erhitzt werden.

7. Nach G. Buchner erreicht man eine ähnliche Farbe, aber viel schneller und gleichmässiger durch Auftragen eines Breies aus:

1	Teil	Kupfervitriol,
1	„	Zinkchlorid,
2	Teilen	Wasser.

Man lässt auftrocknen, spült dann mit Wasser ab, worauf ein schöner brauner, festhaftender Überzug entstanden ist.

8. Nach Gering werden die kupfernen Gegenstände behufs Braunfärbung in nachstehender Lösung gekocht:

15 Gramm Kupfervitriol löst man in
500 „ Wasser,

bringt zum Kochen und setzt etwas Sodalösung zu, so dass eine kleine Menge eines blaugrünen Niederschlages entsteht. Nun setzt man 20 Gramm Caput mortuum (rotes Eisenoxyd) zu und nimmt die Gegenstände, nachdem sie einige Minuten in dieser kochenden Lösung verweilt haben, heraus, erhitzt aber nicht so stark, dass Glühen eintritt, und wäscht ab. Nach einigemalem Wiederholen dieser Operation erhält man einen braunrötlich-violetten Ton.

Ähnliche Färbungen kann man erhalten, wenn man mit Wasser fein verriebenes, basisch schwefelsaures Kupferoxyd auf Kupfer aufträgt und erhitzt.

Gute Resultate giebt auch ein aufgetragener Brei aus frisch gefälltem Kupferhydroxyd und Eisenoxyd, beim Erwärmen auf Kupfer.

B. Brünieren auf nassem Wege. Die Färbungen werden teils durch Oxydationen, teils durch Erzeugung von Schwefelverbindungen des Kupfers auf dessen Oberfläche erzeugt.

Um dem Kupfer ein altes Aussehen zu geben, kann man es in eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid legen oder mit einer Lösung von Kupfernitrat kochen.

1. Folgendes Verfahren, welches von Priwoznik verbessert wurde, ist in den Münzen gebräuchlich zum Bronzieren von aus Kupfer geprägten Medaillen, eignet sich aber auch zur Färbung von Kupfergegenständen überhaupt, auch für galvanisch niedergeschlagenes Kupfer. Dieses Verfahren besteht in der Bildung eines äusserst dünnen, glänzenden, braunen Überzuges durch eine kochende Lösung von Grünspan und Salmiak. Man bringt 35 Gramm reinen krystallisierten Grünspan und $17^1/_2$ Gramm Salmiak in 7,2 Liter kochendes Wasser. Wenn man die beiden Salze gleichzeitig einträgt, wie es gewöhnlich geschieht, so findet keine Abscheidung von Kupferoxyd statt; dies geschieht nur, sobald kochendes Wasser auf Grünspan allein einwirkt, und lässt sich durch Zusetzen von Salmiak stets verhindern. Es bildet sich ein blassgrüner Niederschlag, welcher seiner feinen Verteilung wegen leicht durch das Filter gehen oder dasselbe bald verstopfen würde. Man kocht daher die Flüssigkeit so lange, bis sie auf das Volumen von ungefähr 1400 Kubikcentimeter eingedampft ist,

und schäumt mittelst eines hölzernen Spatels fleissig ab. Nun werden 490 Gramm Weinessig zugesetzt, neuerdings ca. 5 Minuten gekocht und hierauf von dem nunmehr cohärenten Niederschlage abfiltriert. Nach dem Auswaschen desselben mit heissem Wasser wird das Filtrat durch weiteres Verdünnen auf das Volumen von 5700 Kubikcentimeter gebracht, so dass es nur 0,06 % Kupfer enthält und sich in jeder Hinsicht zur Bronzierung von Medaillen gut eignet.

Die mittelst Flusssand, Quarzpulver und kupfernen Drahtbürsten sorgfältig gescheuerten und mit dem letzten Prägestoss (Glanzstoss) versehenen Medaillen, die mittlerweile in Weingeist gelegt wurden, gelangen nun, ohne abgetrocknet zu werden, zur Bronzierung. Zu diesem Zwecke bringt man die in der angeführten Art bereitete, ganz klare Lösung in einer kupfernen Pfanne zum Kochen, entfernt den etwa neuerdings gebildeten Schaum und taucht 10 bis 15 Stück von den aus hammerbarem Kupfer geprägten Medaillen mit Hilfe eines kupfernen Drahtsiebes oder in einem Holzgestell unter fortwährendem Schwenken solange in dieselbe ein, bis sie die gewünschte Färbung erhalten haben. Nach dieser Operation werden die bronzierten Stücke zuerst in warmem, dann in kaltem Wasser abgespült, mit weicher Leinwand und Rohleder abgetrocknet und hierauf auf eine 7 mm dicke und mässig erhitzte Eisenplatte gelegt, wobei der Farbenton etwas nachdunkelt. Zuletzt werden die Medaillen nachgeprägt. Man hält die Flüssigkeit für erschöpft, wenn noch 2, zuweilen auch 3 ebenso grosse Partien von Medaillen in derselben bronziert wurden.

Es lässt sich im allgemeinen nicht genau angeben, wie lange die Medaillen in der Lösung belassen werden sollen; bei grösseren Stücken dauert es länger, als bei kleineren, bei mittelgrossen Stücken währt es ungefähr 3 Minuten, bis die Färbung vollendet ist. Daher empfiehlt es sich, nur Medaillen von gleicher Grösse in derselben Pfanne gleichzeitig zu bronzieren. Diese Bereitungsart der Bronzierungsflüssigkeit hat sich bei der Erzeugung von Medaillen im kleinen hinreichend bewährt. Zeitraubend, des andauernden Kochens wegen, bietet sie nur Schwierigkeit bei der Herstellung von bronzierten Medaillen im grossen Massstabe, was sich allerdings seltener, nur bei besonderen Gelegenheiten ereignet, wie anlässlich der Wiener Weltausstellung 1873, wo nicht weniger als 16 822 Stück im Medaillenwerk des k. k. Hauptmünzamtes in Wien geprägt und bronziert worden sind.

Die Angabe Prechtls, dass die Bronzierung langsamer erfolgt, je mehr man die Auflösung mit Wasser verdünnt, und dass dann der Erfolg eher zu erreichen ist, fand Priwoznik bis zu einer gewissen Grenze der Verdünnung bestätigt; allein in keinem Falle war, wie Prechtl weiter anführt, bei Anwendung einer weniger verdünnten Lösung das Kupfer mit einem weissen Pulver überzogen. Ist die Lösung nicht hinreichend verdünnt oder verbleiben die Stücke zu lange in derselben, so erscheinen sie matt, und der gebildete Überzug, welcher eine mehr gelbe oder rötlichgelbe Färbung besitzt, lässt sich mit einem Tuchlappen leicht abreiben.

Bezüglich des Verdünnungsgrades der Flüssigkeit, von welchem das Gelingen der Operation vorzugsweise abhängt, wird in den oben citierten Beschreibungen nur ganz allgemein angeführt, Wasser in so grosser Menge zuzusetzen, bis die Flüssigkeit einen schwachen Metallgeschmack erhält. Es wird ferner empfohlen, die siedende Lösung über die zu bronzierenden Gegenstände zu giessen, während es beim Bronzieren von Medaillen doch zweckmässiger ist, sie einzutauchen.

Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure oder Salzsäure, mit welchen der käufliche Essig noch zuweilen verfälscht wird, gelingt das Bronzieren nicht, weil der bronzeartige Überzug in diesen Säuren leicht löslich ist. Man hat sich daher vor der Anwendung des Essigs von der Abwesenheit dieser Verfälschungsmittel zu überzeugen. Der grösseren Reinheit wegen empfiehlt es sich daher, reine 6prozentige Essigsäure anzuwenden.

So hat, um den letzterwähnten Unzukömmlichkeiten zu begegnen, Priwoznik auch in Lösungen bronziert, die mit entsprechend verdünnter Essigsäure bereitet waren. Sie zeichnet sich vor dem Weinessig durch gänzliche Abwesenheit von nachteilig wirkenden Substanzen aus und liefert ebenso schöne Färbungen wie dieser.

Der Arbeitsraum, in welchem das Bronzieren vorgenommen wird, ist frei zu halten von sauren Dämpfen, weil diese zur Bildung von Flecken auf den bronzierten Stücken Veranlassung geben. Das beim Bronzieren verwendete Kupfergefäss wird nach jeder Operation gut gereinigt und sorgfältig blank erhalten. Bei der Bereitung der Flüssigkeit ist destilliertes Wasser dem gewöhnlichen vorzuziehen. Wenn man aber auf letzteres angewiesen ist, so unterlasse man nicht, es vorher zu filtrieren. Überhaupt ist bei allen hier vorkommenden Verrichtungen mit der grössten Reinlichkeit und Vorsicht vorzugehen. Wenn eine Bronzierung

misslingt, so sind die Medaillen neuerdings zu glühen, zu bürsten, feinzuprägen und hierauf abermals zu bronzieren.

Der chemische Vorgang dieses offenbar nur auf empirischem Wege gefundenen Verfahrens ist nach Priwoznik folgendes:

Mit Essigsäure oder mit Salmiaklösung kurze Zeit gekocht, erleidet blankes Kupfer keine Veränderung. Die Einwirkung beginnt erst, wenn die Berührung länger andauert. Beim Kochen mit einer Lösung von Grünspan nimmt es blos schwache Anlauffarben an, also nicht jene satte, braune Färbung, die an einer gut bronzierten Medaille beansprucht wird. Hieraus geht hervor, dass keine von den letztgenannten Körpern für sich allein Kupfer bronziert.

Der blassgrüne Niederschlag, welcher bei der Einwirkung von Grünspan auf Salmiak entsteht, ist ein Hydrat des Kupferoxychlorids. (Ein solches ist im Handel als Braunschweigergrün bekannt.)

Neben Kupferoxychlorid entstehen essigsaures Ammoniak und freie Essigsäure. Ersteres ist es auch, welches bei der oben beschriebenen Bereitungsart der Bronzierungsflüssigkeit gebildet wird. Indem sich dasselbe bei Zusatz von Weinessig teilweise wieder auflöst, erteilt es der Flüssigkeit die Beschaffenheit, dem Kupfer jenen eigentümlichen Farbenton zu verleihen, welcher bisher den Anforderungen des guten Geschmacks für den gedachten Zweck allein entsprochen hat. Auch als der Niederschlag von der Flüssigkeit filtriert und neuerdings in Essigsäure behandelt wurde, erhielt man eine Lösung, die sich bei hinreichender Verdünnung geeignet erwies, blankes Kupfer zu bronzieren. Diese Lösungen verdanken also die Eigenschaft, Kupfer zu färben, lediglich der Bildung des Kupferoxychlorids.

Das dem Atakamit entsprechende Hydrat des Kupferoxychlorids kommt als Braunschweigergrün im Handel vor und wird, da es dem Sonnenlicht widersteht, als Ölfarbe angewendet. Die mit Braunschweigergrün angestellten Versuche zum Bronzieren von Kupfer haben, wie vorauszusehen war, ein günstiges Resultat ergeben und zu einer zweiten Bereitungsweise der Bronzierungs-Flüssigkeit geführt; sie besteht in folgendem:

Priwoznik löst 17 Gramm Braunschweigergrün in 110 Kubikcentimeter Essigsäure unter Erwärmen auf. Sobald der grösste Teil der überschüssigen Essigsäure verjagt ist und sich an der Oberfläche Kryställchen von Grünspan zeigen,

wird die Lösung mit 4300 Kubikcentimeter Wasser verdünnt, dann mit 12,7 Gramm Salmiak versetzt und vom ungelöst bleibenden Teile abfiltriert. Das Filtrat trübt sich beim Kochen nicht und enthält 0,118 %, also nahezu doppelt soviel Kupfer gelöst, als die nach der zuerst angeführten Methode bereitete Flüssigkeit — ein Umstand, der übrigens auf die mit dieser Lösung erzielten Färbungen ohne schädlichen Einfluss war. Die so erhaltene Flüssigkeitsmenge hat zum Bronzieren von 30 Stück Medaillen von mittlerer Grösse ausgereicht.

Diese Bereitungsart des Färbungsbades erweist sich billiger als die andere und bietet den Vorteil, dass das zeitraubende Eindampfen und Abschäumen wegfällt, was die Erzeugung der Bronzemedaillen im grossen Massstabe so sehr verzögert.

Die Färbung der bronzierten Medaillen rührt, wie aus nachfolgenden Reaktionen hervorgeht, hauptsächlich von Kupferoxydul her. Benetzt man eine solche bronzierte Medaille mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die benetzte Stelle schwarz — ein Verhalten, welches dem Kupferoxydul zukommt, indem es in Kupfer und Kupferoxyd zerfällt. Erhitzt man eine Probe des aus einer alkalischen Kupferlösung mittelst Traubenzucker gefällten und getrockneten Kupferoxyduls, auf einem Porzellandeckel über der kleinsten Flamme eines Gasbrenners, so färbt es sich braun und endlich schwarz, indem es in Kupferoxyd übergeht. Es verhält sich somit ebenso wie die bronzierten Medaillen auf der erhitzten Eisenplatte, woraus hervorgeht, dass letztere mit Kupferoxydul bedeckt sind. Endlich giebt auch der matte Überzug, welcher sich an der inneren Seite der zum Bronzieren verwendeten kupfernen Pfannen bildet und der offenbar mit dem auf den bronzierten Medaillen befindlichen Überzuge identisch ist, die Reaktionen des Kupferoxyduls.

Wenn man bronzierte, längere Zeit in Schauschränken aufbewahrte Medaillen aufmerksam besieht, so findet man die dem Lichte zugekehrte Seite derselben merklich dunkler, als die von demselben abgewendete Seite. Es fand also noch ein Nachdunkeln am Lichte statt. Die nachgedunkelten Stücke erlangen auffallender Weise ihre ursprüngliche Färbung wieder, wenn sie im Luftbade auf 130° C. erwärmt werden. Da nun Kupferplatten, welche mit Kupferchlorid präpariert, also mit einer dünnen Schicht von Kupferchlorür überzogen wurden, dieselbe Erscheinung, nur in weit höherem Grade zeigen, so ist die Annahme gerechtfertigt,

dass sich beim Bronzieren neben Kupferoxydul auch Spuren von Kupferchlorür auf das Kupfer niederschlagen, welches dann diese Lichtwirkung veranlasst.

Zur Erzeugung von Medaillen wird Kupfer allein, wie es im Handel vorkommt, verwendet. Die Kupfersorten des Handels verhalten sich verschieden gegen die zum Bronzieren verwendete Lösung und sind zur Erzeugung von Medaillen nicht immer verwendbar, wenn sie sich auch hämmern und prägen lassen. Manche von ihnen nehmen im Färbungsbade statt der gewünschten braunen, eine viel dunklere, ja selbst schwärzliche Färbung an. Dies geschieht, wenn das Kupfer durch fremde Metalle und dergleichen erheblich verunreinigt ist, während chemisch reines Kupfer (wie das auf galvanoplastischem Wege gewonnene) immer nur ganz lichtbraune und ins Gelbe gehende Färbungen annimmt. In solchen Fällen hilft man sich durch Zusammenschmelzen von unreinen mit reinen Kupfersorten, um Mischungen zu erhalten, welche durch Bronzieren die gewünschte braune Färbung erlangen.

Es ist bisher noch nicht gelungen, durch Zusätze zum Bronzebade die Nuance der Färbung beliebig zu ändern. Nur die lichten Farbentöne bei reinen Kupfersorten werden dunkler, wenn man der Bronzeflüssigkeit einige Tropfen möglichst neutraler Platinchloridlösung zusetzt. Es wird dann neben Kupferoxydul auch metallisches Platin in geringer Menge auf die Medaillen niedergeschlagen, wodurch die helle, von Kupferoxydul herrührende Farbe von der stahlähnlichen des mitgefällten Platins zu einem angenehmen, dunklen Ton nuanciert wird. Auch eine Lösung nachstehender Konzentration giebt gute Resultate, wenn die Gegenstände ca. $^1/_4$ Stunde in der siedenden Flüssigkeit verweilen:

500 Gramm Grünspan,
475 „ Chlorammonium,
160 „ Essig,
2 Liter Wasser.

Im Anschlusse an diese Vorschriften teile ich noch eine Lösung mit, mit welcher in Frankreich die Medaillen aus Kupfer durch Einlegen in die kochende Flüssigkeit bronziert werden:

50 Gramm kohlensaures Ammonium,
25 „ essigsaures Kupfer, neutrales,
500 „ Holzessig.

Man dampft diese Mischung bei gelinder Wärme zum Trocknen ein und setzt dann zu:

500 Gramm Holzessig,
5 „ Chlorammonium,
1 „ Oxalsäure.

2. Nach Walcker kocht man 60 Gramm kohlensaures Ammoniak und 30 Gramm Kupfervitriol in $^1/_2$ Liter Essig, bis letzterer fast gänzlich verdunstet ist. Man fügt alsdann der Lösung $^1/_2$ Liter Essig zu, in welchem man vorher 0,8 Gramm Oxalsäure und 0,32 Gramm Salmiak aufgelöst hat. Man bringt die Mischung aufs Feuer, und sobald sie ins Kochen gelangt, nimmt man sie von demselben wieder hinweg, lässt sie kalt werden, filtriert sie und verwahrt sie in einer gut verschlossenen Flasche.

Will man davon Gebrauch machen, so macht man zuerst die zu bronzierende Medaille warm, taucht in die Flüssigkeit einen Pinsel von Dachshaaren, mit welchem man die Oberfläche etwa eine halbe Minute lang befeuchtet. Man giesst sodann kochendes Wasser auf die Medaille, die dann bald trocken wird. Hierauf reibt man sie ganz leicht erst mit einem baumwollenen Bäuschchen, welches mit ganz wenig Öl befeuchtet wurde, dann mit trockener Baumwolle. Man muss sich überzeugen, dass der Essig durch das Wasser vollständig beseitigt worden, denn wenn dieses nicht der Fall wäre, so würde sich bald ein schwacher Überzug von essigsaurem Kupfer einstellen, den man von neuem mit Baumwolle zu beseitigen hätte.

3. Nach Dr. Fau giebt eine sehr schwache Solution von Chlorammonium (Salmiak) den Medaillen, die man damit befeuchtet, eine sehr schöne Bronzefarbe.

4. Zur Braunfärbung von Kupfer, z. B. neugegossenen Gegenständen, werden 30 Gramm Salmiak und 10 Gramm Kleesalz in $^1/_4$ Liter Essig gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird das Metall wiederholt bestrichen oder eingerieben.

Man benützt dazu am besten eine weiche Bürste oder einen zusammengerollten Lappen von Leinwand und reibt solange die Flüssigkeit ein, bis die Stelle trocken geworden ist. Die Operation wiederholt man so oft, bis der gewünschte Ton erreicht ist.

5. Nach Wuttig erhält man eine der Antik-Bronze ähnliche Färbung, wenn man 1 Teil Salmiak, 3 Teile gereinigten Weinstein und 6 Teile Kochsalz mit einander auflöst und diese Flüssigkeit mit 8 Teilen salpetersaurer Kupferauflösung

vom spez. Gewichte 1,100 vermischt. Diese Beize trägt man wiederholt auf den zu bronzierenden Gegenstand, wodurch in kurzer Zeit eine sehr dauerhafte Oxydbekleidung erzielt wird. Man kann nötigenfalls den Weinstein durch Essig ersetzen und die Kupfersalzlösung ganz weglassen, wenn der Gegenstand schon angelaufen, also nicht mehr blank ist. Durch Kochsalz kann die Färbung nuanciert werden. Durch mehr Kochsalz fällt sie gelb, durch weniger bläulich schattiert aus.

6. Nach Böttger kocht man die blanken Kupfergegenstände in konzentrierter, mit salpetersaurem Ammoniak versetzter Lösung von chlorsaurem Kali. Der erzeugte Farbenton hat einen angenehmen, gelblichbraunen Ton, der durch nachheriges Erhitzen des gewaschenen und getrockneten Kupfergegenstandes beliebig dunkel- bis rotbraun nuanciert werden kann.

7. Das Kupfer wird auch nach Kayser durch folgende Lösung braun gefärbt:

Man sättigt 20 Gramm Salmiakgeist mit Essigsäure, so dass blaues Lakmuspapier eben gerötet wird. Dann giebt man 10 Gramm Salmiak (Chlorammonium) zu und verdünnt das Ganze zu 1 Liter.

Durch wiederholtes Anstreichen mit dieser Lösung, Auftrocknenlassen und öfteres Abreiben erhält man bronzefarbige bis braune Töne. Dieses Verfahren eignet sich auch gut für Messing und besonders für galvanische Messingniederschläge.

Zur Erzeugung einer hell- bis dunkelbraunen Färbung auf Kupfer giebt G. Buchner folgendes Verfahren an:

In eine zum Sieden erhitzte Lösung aus 30 Gramm essigsaurem Kupfer, 50,0 Gramm essigsaurem Ammonium und 0,5 Gramm Chlorammonium in 1 Liter Wasser werden die Kupfergegenstände 5—10 Minuten eingebracht. Die Lösung soll schwach ammoniakalisch sein. Ohne Chlorammonium gelingt die Färbung nicht; bei mehr Chlorammonium aber als angegeben färben sich die gefärbten Gegenstände am Lichte schwarz. Setzt man obiger Lösung 4 Gramm Kupfervitriol zu, so erhält man dunkelchokoladefarbige Färbung; durch Zusatz von weniger Kupfervitriol erhält man Mitteltöne.

Sehr brauchbare Bronzierungen erhält man besonders auf galvanisch gefälltem Kupfer durch Auflegen einer Paste aus Kupfercarbonat und Salmiaklösung, oder aus präzipitiertem Schwefel und Salmiaklösung.

8. Nach Lüdersdorff kann man mit den bei Zink angegebenen (s. S. 46), zur Hervorbringung einer messingartigen Färbung auf letzterem dienenden, sowohl alkalischen, als mit Salmiak versetzten Kupferlösungen auf verkupferten Gegenständen eine messingähnliche Farbe hervorbringen. Eine breiartige Mischung von gesättigter Salmiaklösung und kohlensaurem Kupfer aufgestrichen, erzeugt eine schöne bräunliche Oxydierung.

9. Nach einem in Japan gebräuchlichen Verfahren werden die kupfernen Gegenstände in eine aus Kupfervitriol, Grünspan und Alaun bestehende Lösung, welche einige Zeit zum Sieden erhitzt wird, getaucht. Je nach der Konzentration und Zeit der Einwirkung der Beize erhält man die verschiedensten Farben in mannigfachen Abstufungen, wie sie eben durch Mischung von Rot, Schwarz, Grün, entsprechend den Farben des Kupferoxyduls, Kupferoxydes und des Kupferhyperoxydes hervorgebracht werden können. Reines Kupfer wird hierdurch emailleartig rot, Messing dunkelgrün, sogen. Schak-do (eine Kupfergoldlegierung, welche in Japan gebräuchlich ist), bei 1 bis 2 % Goldgehalt tief bronzefarbig, bei 5 bis 10 % Goldgehalt bläulich schwarz. Letztere Farbe wird besonders auf Säbelschneiden, Schnallen und Spangen hervorgebracht. Eine in Japan gebräuchliche silberhaltige Kupferlegierung (20 bis 30 % Silber, 70 bis 80 % Kupfer) nimmt in obiger Beize eine lebhaft graue Farbe an.

2 Gramm Kupfervitriol, 2 Gramm Grünspan und 2 Gramm Alaun in 100 ccm Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt, geben aut Messing während 5—10 Minuten (im Sieden erhalten) eine lederbraune bis chokoladebraune Farbe.

Dieselben Salze im Verhältnis von: 4 : 7 : 2 also 4 Gramm Kupfervitriol, 7 Gramm Grünspan und 2 Gramm Alaun, in 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, färben: Messing: chokoladebraun; Kupfer: carmoisinrot mit einem Stich ins Grünliche; goldhaltiges Kupfer mit 5 % Gold: blauschwarz; Kupfer-Silberlegierung mit 4 % Silber: grau mit einem Stich ins Violette. Dieselbe Lösung, mit etwas Essigsäure angesäuert, färbt Messing grün mit einem Stich ins Braune, die anderen Legierungen wie oben, Kupfer dagegen wird nur messinggelb gefärbt.

Die Metalle färben sich am besten, wenn sie frisch gebeizt sind und von dem schwachsauren Spülwasser direkt ins Färbbad kommen.

Giebt man zur Lösung mehr Kupfervitriol, so erhält man auf Kupfer sehr schöne dunkelbraunrote Färbung.

Bei Messing erhält man durch Zinkkontakt, auch durch Bestäuben mit Zinkstaub, sehr schöne verschiedenartige Effekte.

Wie man aus den vielen vorstehenden Vorschriften zur Färbung des Kupfers ersieht, gelingt es leicht auf verschiedenste Weise, das Kupfer durch Oxydation zu färben, doch sind dazu meist heisse, kochende Lösungen erforderlich, welche in vielen Fällen, z. B. bei mit Paraffin oder Wachs imprägnierten und verkupferten Gipsfiguren, nicht angewendet werden können. Auch stellen sich, wenn es sich darum handelt, grössere Gegenstände gleichmässig und bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydieren und wenn dazu nur kurze Zeit erforderlich sein soll, mannigfache Schwierigkeiten in den Weg. Nachstehende, von Georg Buchner angegebene Methode eignet sich nun vortrefflich, um besonders auf galvanisch gefälltem Kupfer, z. B. verkupferten Gipsfiguren, durch blosses Eintauchen in der Kälte eine vollständig gleichmässige, festhaftende Schichte von Kupferoxydul zu erhalten. Diese Färbung kann dann weiter benutzt werden, z. B. zur Herstellung einer Patina. Man hat dann den Vorteil, dass man an Stelle der Kupferoberfläche eine weit reaktionsfähigere Schichte von Kupferoxydul hat, welche man leichter in andere Verbindungen überführen kann; da neben Kupferoxydul immer ein wenig Kupferchlorür in die Färbung übergeht, so dunkelt die Färbung am Lichte etwas nach.

10. G. Buchners Verfahren zum Braunfärben von galvanisch gefälltem Kupfer.

Notwendige Chemikalien.

I. Kupfernitratlösung . . .	100 Gr.	Kupfernitrat,
Neutrale Lösung 10 % . .	900 „	Wasser.
II. Kupfernitratlösung . . .	200 „	Kupfernitrat,
Neutrale Lösung 20 % . .	800 „	Wasser.
III. Calciumchloridlösung . .	100 „	Calciumchlorid,
Neutrale Lösung 10 % . .	900 „	Wasser.
IV. Calciumchloridlösung . .	200 „	Calciumchlorid,
Neutrale Lösung 20 % . .	800 „	Wasser.
V. Quecksilberchloridlösung	50 „	Quecksilberchlorid,
Neutrale Lösung 5 % . . .	950 „	Wasser.
VI. Zinnchloridlösung . . .	100 „	Zinnchlorid,
Neutrale Lösung 10 % . .	900 „	Wasser.
VII. Platinchloridlösung . . .	5 „	Platinchlorid,
Neutrale Lösung 5 % . . .	95 „	Wasser.

Man mischt gleiche Teile, z. B. je $^1/_2$ Liter von I oder II mit III oder IV; je nachdem man dunklere oder hellere Töne will, nimmt man entweder 10 % oder 20 % Lösungen. Beim Eintauchen eines reinen, galvanisch erzeugten Kupferniederschlages erhält man sofort eine dunkelbraune Färbung, welche nach dem Abtrocknen zwischen Sägespänen und Bürsten mit der Wachsbürste erst sehr lebhaft dunkelbraun wird. Die Färbung haftet äusserst fest, ist vollständig gleichmässig, kann poliert und mit Messingbürsten behandelt werden. Statt Calciumchloridlösung kann man mit gleichem Erfolge Zinkchloridlösung der gleichen Konzentration nehmen.

Während die Lösungen kurz nach dem Mischen klar sind, trüben sie sich bald und setzen einen grünen Niederschlag ab von basischem Kupferchlorid, ohne jedoch dadurch unwirksam zu werden. Man thut jedoch gut, nur soviel von den Flüssigkeiten zu mischen, als man eben bedarf.

Einige Abänderungen in der Nuance erhält man, indem man statt der 10% und 20% Kupfernitratlösung eine ebenso starke Kupfersulfat- oder Kupferacetatlösung anwendet.

Ausserdem kann man äusserst schöne Töne und Nuancierungen obiger Methode durch Zusatz von geringen Mengen Platinchloridlösungen No. VII hervorbringen, z. B.:

250 ccm 20 % Calciumchloridlösung,
250 „ 20 % Kupfernitratlösung,
2—5—10 „ 5 % Platinchloridlösung.

Man taucht einige Male ein und trocknet zwischen Sägespänen; durch Bearbeiten mit der Messingbürste erhält man einen schönen Ton alter Bronze. Am Lichte wird die Färbung etwas dunkler. Zuletzt bearbeitet man mit der Wachsbürste.

Eine Variation dieser Töne erhält man durch Zusatz von Quecksilberchloridlösung No. V, z. B.:

500 ccm 20 % Zinkchloridlösung,
500 „ 20 % Kupfernitratlösung,
10 „ 5 % Platinchloridlösung,
50—100—200 „ 5 % Quecksilberchloridlösung.

Man erhält einen schönen grünschwarzen Grund; an den Stellen, an denen man mit der Messingbürste bearbeitet, erhält man hellere Bronzetöne, so dass man die erhabenen Stellen von den Tiefen unterscheiden kann.

Galvanisch gefälltes Kupfer kann man ausserdem hübsch bronzieren durch Auftragen von Pasten aus kohlensaurem

Kupfer und gesättigter Salmiaklösung oder von präcipitiertem Schwefel mit Salmiaklösung, durch die Schwefelcalciumlösung S. 113, durch die Kayser'sche Vorschrift mit essigsaurem Ammon, durch G. Buchners Methode Seite 109 und durch folgendes Verfahren, nach dem alle Töne von Barbedienne-Bronze bis zum antiken Grün zu erzielen sein sollen. Die reinen Gegenstände werden mit einer Lösung von 2 Teilen Rizinusöl, 8 Teilen Weingeist, 4 Teilen weicher Seife und 4 Teilen Wasser bestrichen und die bestrichenen Stücke einfach einen Tag liegen gelassen, dann abgespült. Bei längerer Einwirkung erhält man dunklere Färbungen. Schliesslich werden die Gegenstände in warmen Sägespänen getrocknet.

Von Vorteil ist es, die Gegenstände, z. B. verkupferte Figuren, auf 30—50° C. zu erwärmen, dann mit den entsprechenden Lösungen anzupinseln.

11. Nach dem D. R.-P. No. 41984 wird auf Kupfer oder dessen Legierung ein schützender brauner Überzug hergestellt durch Erzeugung von Schwefelcyankupfer. Zu diesem Zwecke werden in 100 Liter Wasser 10 Kilo Rhodanammonium gelöst, dieser Lösung 10 Kilo Ammoniakflüssigkeit (sp. G. 0,91) und dann eine Lösung von 3 Kilo Kupfervitriol in 9 Liter Wasser zugesetzt. In das Flüssigkeitsgemisch, welches Schwefelcyan-Kupfer (Kupfersulfocyanid) gelöst enthält, werden die Gegenstände aus Kupfer oder dessen Legierungen 5 Stunden lang eingetaucht. Während dieser Operation werden die Gegenstände mit einem aus Kupfersulfocyanid bestehenden Überzuge bedeckt; sie werden dann mit viel Wasser gut abgespült und getrocknet.

12. Bronzeartiger Ton auf galvanisch gefälltem Kupfer nach G. Buchner.

Durch Behandlung mit nachfolgender Lösung, deren Verhältnisse mannigfach variiert werden können, erhält man schöne, der neuen Bronze täuschend ähnliche Töne, z. B.

50 ccm 10 % Kupfernitratlösung,
50 „ 10 % Calciumchloridlösung,
20 „ 3 % Quecksilberchloridlösung,
10 „ 10 % Zinnchloridlösung.

Man erhält gelbe Bronzetöne von hohem Metallglanz, besonders wenn die erhabenen Stellen mit der Messingbürste gebürstet werden. Durch Verminderung oder Zusatz von mehr Quecksilberchlorid kann man nuancieren, auch durch Platinchloridlösung.

Diese Verfahren haben den Vorteil, dass sie in der Kälte vor sich gehen, und können dieselben gut die üblichen Metallbronzierungsverfahren ersetzen (z. B. Ansieden in einer mit Essig angesäuerten Grünspanlösung etc.).

13. Eine bronzeartige schöne Färbung erhalten Kupfergegenstände durch Kochen mit Salzsäure, Weinstein und einer Legierung von 1 Teil Zink und 12 Teilen Quecksilber.

Dieses Verfahren wird hauptsächlich benutzt zur Färbung von Kupferdraht, um diesem das Ansehen von Bronze, Messing oder einer goldähnlichen Legierung zu geben.

14. Durch Eintauchen der angewärmten Kupfergegenstände in eine Lösung von

2 Gramm Eisenchlorid in
100 „ Wasser

erhält man eine graubraune Färbung.

15. Bronzieren von Kupfer.

Man bereitet sich eine verdünnte Lösung von Platinchlorid in Wasser, und zwar löst man zu diesem Zwecke 2 Gramm Platinchlorid in 1 Liter Wasser auf. Ferner bereitet man sich eine etwas konzentriertere Lösung von Platinchlorid durch Auflösen von 5 Gramm Platinchlorid in 1 Liter Wasser.

Die zu bronzierenden oder zu färbenden Gegenstände werden an einem Kupferdrahte aufgehängt oder in einen Korb gelegt, nachdem sie vorher einige Sekunden in eine Weinsteinlösung, welche 6 Gramm Weinstein in 1 Liter Wasser enthält, eingetaucht und darauf mit reinem Wasser gut abgewaschen sind. Hierauf werden sie in die siedende schwächere Platinlösung gebracht, in welcher sie fortwährend bewegt werden. Sobald man eine merkliche Veränderung der Farbe wahrnimmt, bringt man die Gegenstände aus der verdünnten Lösung in die konzentriertere, welche man zuvor auf etwa 45 bis 50° C. erwärmt hat, in welcher man sie unter fortwährender Bewegung so lange lässt, bis sie den gewünschten Farbenton angenommen haben. Hierauf werden die Gegenstände 2 bis 3 mal mit Wasser abgewaschen und in Sägespänen abgetrocknet.

Je nach der Dauer der Einwirkung erzielt man verschiedenartige Färbungen, von der Farbe der Bronze bis grau und stahlartige Töne.

Dieses Verfahren ist sehr geeignet für Schmucksachen und dergleichen.

16. Weitere bronzeartige und Braunfärbungen des Kupfers erhält man durch Überführung der oberflächlich liegenden Kupferteilchen in Schwefelkupfer. Da das Schwefelkupfer nur in dünnen Schichten gelb bis braun erscheint, so darf hierbei die Schwefelung nur eine schwache sein, es müssen also die Lösungen der zur Verwendung kommenden Schwefelmetalle sehr verdünnt sein. Bei zu weit gehender Schwefelung, sei es durch zu konzentrierte Lösungen oder durch zu lange Einwirkung, erhält man braune, graue, schwarzblaue bis dunkelschwarze Färbungen.

Durch anhaltendes Reiben der letzteren dunklen Farbentöne mit Kalk, Kreide, Blutstein, Graphit etc. erhält man ein schönes Dunkelbraun. Obwohl man mit verschiedenen Schwefelverbindungen, seien es Gase oder Flüssigkeiten, Schwefelungen erzeugen kann, so hat doch die Erfahrung in der Metallfärberei gewisse Zusammensetzungen als besonders bewährt gefunden und teilen wir solche nachstehend mit.

Für bronzeartige Färbungen eignet sich, besonders für galvanische Kupferniederschläge, nachstehende Vorschrift, welche sich auf die Anwendung einfach von Schwefelcalcium und Salmiak gründet und meiner Erfahrung nach ausgezeichnete, ausgedehnt zu verwendende Resultate giebt.

Hierzu benützt man eine Lösung von

12 Gramm Schwefelcalcium,
40 „ Salmiak (Chlorammonium) in
10 Liter Wasser.

Diese Verdünnung ist notwendig zum Erfolg, ebenso die Einhaltung der Verhältnisse zwischen Schwefelcalcium und Salmiak.

Das Verfahren ist nun folgendes:

Die Gegenstände werden mittelst eines Schwammes, welcher mit obiger Lösung angefeuchtet ist, gleichmässig benetzt, hierauf $^1/_2$ bis 1 Stunde an der Luft befeuchtet stehen gelassen, hierauf mit weichen Messingbürsten gebürstet, hierauf wieder mit obiger Lösung befeuchtet, an der Luft stehen gelassen und so dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der gewünschte Ton erreicht ist. Dann wäscht man mit Wasser ab, trocknet mit Sägespänen und bürstet mit der Wachsbürste. Dieses Verfahren giebt ausgezeichnete Resultate bei richtiger Behandlung und einiger Geschicklichkeit. Man erhält so eine festhaftende, je nach der

öfteren Behandlung goldgelbe, bronzeartige bis gelbbraune und schliesslich dunkelbraune Färbung. Am direkten Sonnenlichte wird diese Färbung etwas dunkler.

An Stelle vorstehender Lösung kann man auch mit gleich gutem Erfolge anwenden:

2 Gramm Schwefelbaryum,
4 „ Chlorammonium, gelöst in
1 Liter Wasser.

Würde man die Lösung stärker nehmen oder den Zusatz von Salmiak verringern, so erhielte man dunkelschwarzbraune Töne, wie man solche leichter nach den nachstehenden Methoden mittelst Schwefelammonium oder Schwefelkalium erzeugt.

Braune bis schwarze Färbung z. B. erhält man durch folgende konzentriertere Lösung:

60 Gramm Schwefelkalium,
200 „ Salmiak (Chlorammonium),
10 Liter Wasser.

Auch eine Lösung, die man durch Kochen von 30 Gramm krystallisiertem Schwefelnatrium mit 4,0 Gramm Schwefelblumen und 50,0 Gramm Wasser und nachheriges Verdünnen zu 1 Liter erhält, giebt gute Resultate.

Diese Färbungen bestehen der Hauptsache nach aus Schwefelkupfer, untermengt mit etwas Kupferchlorür. Aus dem Vorhandensein letzterer Verbindung erklärt sich auch, dass auf vorstehende Art gefärbte Gegenstände am direkten Sonnenlichte etwas dunkler werden. Will man also die hellbronzeartige Färbung behalten, so muss man direkte Sonnenstrahlen oder direkte Beleuchtung vermeiden. Andernfalls kann man die Gegenstände durch gleichmässige, allseitige Beleuchtung dunkler nuancieren, wodurch dieselben dann mehr das Aussehen alter Bronze erhalten.

17. Wuttig giebt dem Kupfer dadurch eine braune Farbe, dass er 1 Teil Schwefelleber in 30 Teilen Wasser löst und diese Lösung in flachen, thönernen Gefässen in einem wohlverschlossenen Zimmer aufstellt, in welchem sich die zu bronzierenden Gegenstände befinden, an deren Oberfläche sich durch die allmähliche Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases Schwefelkupfer bildet, welcher Beschlag desto haltbarer ist, je langsamer er entsteht und je dünner er ist.

Anstatt Schwefelleberlösung kann man auch gasförmiges Schwefelwasserstoffgas (entwickelt durch Übergiessen von

Schwefeleisen mit verdünnter Salzsäure) oder Schwefelammonium nehmen.

Die Hauptsache ist eben zur Erlangung einer dünnen braunerscheinenden Färbung eine langsame Einwirkung und eine stetige Beobachtung, damit die Schwefelung nicht zu weit geht und dann schwarz oder grau erscheint.

18. Braunfärben von verkupferten Gegenständen mittelst Schwefelammonium.

Man bestreicht die Kupferflächen mit einem in Schwefelammonium getauchten Pinsel, lässt kurze Zeit einwirken, spült mit Wasser ab, trocknet und reibt mit einem schwach mit Leinölfirnis gefetteten Lappen ab. Ist die Färbung zu dunkel geworden, so reibt man mit gebranntem Kalk oder Kreide oder Blutstein trocken ab, bis die gewünschte Braunfärbung erreicht ist.

19. Braunfärben kann man Kupfer auch, wenn man es in die S. 49 beschriebene Quecksilberlösung oder in eine mit Salpetersäure angesäuerte salpetersaure Quecksilberoxydullösung taucht und dann den entstandenen Quecksilberüberzug in verdünnter Schwefelkalium- oder Schwefelammoniumlösung färbt, durch Überführung in Schwefelquecksilber. Bei Anwendung konzentrierter Schwefelmetall-Lösungen oder bei zu langer Einwirkung verdünnter Schwefelmetall-Lösungen erhält man Schwarzfärbung.

2. Graufärben von Kupfer.

Um eine stahlgraue Farbe auf Kupfer zu erzeugen, sind die gut entfetteten und dekapierten Waren in eine erwärmte Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure, dem Liquor Stibii Chlorati des Handels einzutauchen; unter Anwendung eines galvanischen Stromes kann man auch die Waren mit einem stahlgrauen Arsenniederschlage in einem erwärmten Arsenbade überziehen.

Für Dunkelstahlgrau-Färben des Kupfers wird eine Beize empfohlen, welche besteht aus 1 Liter Salzsäure, 0,125 Liter Salpetersäure, 42,5 Gramm Eisenfeile.

3. Grau, Bläulichgrau und blauschwarze Färbungen auf Kupfer.

1. Blauschwarz färbt man Kupfer durch Eintauchen in eine heisse Lösung von 20 Gramm Schwefelleber in 1 Liter Wasser unter beständigem Bewegen des Gegenstandes; bei grösserer Verdünnung der Lösung resultieren blaugraue Töne.

Bestimmte Vorschriften für die Zeit der Einwirkung lassen sich schwer geben, da die Temperatur der Lösung und die Konzentration von Einfluss sind; der Praktiker lernt aber schnell die richtige Behandlung kennen.

Das sogenannte Cuivre fumé ist auf diese Weise hergestellt. Die aus Kupfer bestehenden oder galvanisch verkupferten Waren werden durch Schwefelleberlösung blauschwarz gefärbt, gespült und tüchtig gekratzt, wodurch der Ton etwas heller wird. An den erhabenen Stellen, welche nicht dunkel erscheinen, sondern Kupferton zeigen sollen, wird die Färbung auf der Filzscheibe oder dem Schwabbel wegpoliert.

2. Um blank poliertes Kupfer schön bläulichgrau zu bronzieren, braucht man es nur mit einer Flüssigkeit oberflächlich zu bestreichen, welche man erhält, indem man Zinnober in der Wärme mit einer Auflösung von Schwefelnatrium, der man etwas Ätzkali zugesetzt hat, digeriert.

3. Verfahren, kupferne Gegenstände mit einem dauerhaften, schönen Überzuge zu versehen, von Rud. Böttger.

Man putzt die Gegenstände mit feinem Sande und verdünnter (1 : 3) Salzsäure, poliert sie nötigenfalls nach (denn je blanker die Oberfläche, desto schöner wird der Überzug) und taucht sie, an einem Faden hängend, in eine bis zum völligen Sieden erhitzte Lösung von 1 Teil Schlippe'schem Salz*) in 12 Teilen Wasser mit der Vorsicht, dass dieselben nirgends die Innenwände oder den Boden des Porzellan- oder irdenen Gefässes berühren, in welchem sich die Salzlösung befindet.

Haben die Gegenstände überall den gewünschten Farbenton angenommen, was meist in wenig Augenblicken der Fall zu sein pflegt, so zieht man sie ungesäumt wieder aus der siedenden Flüssigkeit heraus, taucht sie in eine bereit gehaltene, mit Wasser gefüllte Schüssel, trocknet sie mit einem leinenen Tuche ab, und der Überzug ist vollendet.

Die bei diesem Verfahren entstehenden Überzüge von Schwefelkupfer können, in den verschiedensten Nuancen, vom hellsten Braungelb bis fast Schwarzbraun, erzielt werden und hängt dies einerseits davon ab, ob man die Lösung verdünnter oder konzentrierter anwendet, und anderseits, ob man die Gegenstände nur ganz kurze oder längere Zeit in der Flüssigkeit be-

*) Schlippe'sches Salz = Natriumsulfantimoniat.

lässt und wie man die gefärbten Gegenstände nachbehandelt. Durch Polieren mit Kreide, Blutstein, Kalk u. s. w. erhält man verschiedene Nuancen.

An Stelle des hier vorgeschriebenen Schlippe'schen Salzes kann man auch andere Schwefelmetalle, unter anderen auch eine Lösung von Antimonpentasulfid (Goldschwefel) in Ätzkalilauge oder von Zinnbisulfid (sog. Musivgold) in Natron- oder Kalilauge oder die bei Messing (S. 137) angegebene Lösung von sulfoarsenigsaurem Ammonium anwenden und so die Farbennuancen variieren.

4. **Stahlblau auf Kupfer.**

Hierzu dient eine Lösung von:

20 Gramm Schwefelkalium (Schwefelleber),
20 „ Chlornatrium (Kochsalz),
10 Liter Wasser.

5. **Schwarze Färbungen auf Kupfer.**

1. Schwarze Färbung auf Kupfer erzielt man durch eine erwärmte Beize aus 2 Teilen Arsensäure, 4 Teilen konzentrierter Salzsäure, 1 Teil Schwefelsäure 66° Bé und 24 Teilen Wasser.

2. Mattschwarz wird Kupfer, wenn man es mit einer Lösung von 1 Teil Platinchlorid in 5 Teilen Wasser überpinselt, oder in diese Lösung eintaucht, trocknen lässt und mit einem Flanellläppchen und einem Tropfen Öl abreibt. Dieses Verfahren eignet sich wegen des teueren Platins nur für kleinere und feinere Gegenstände.

3. Ein ähnliches Resultat erzielt man durch Eintauchen des Kupfers in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Manganoxydul und Abrauchen über Kohlenfeuer; die Manipulationen sind zu wiederholen bis zur Bildung eines gleichmässigen Mattschwarz. Diese Operationen heisst man im Gewerbsleben „Schwarzbrennen", die dazu dienenden Flüssigkeiten: Schwarzbrennsäure oder Kupferschwärze. Man benutzt hierzu folgende Lösungen:

Am gebräuchlichsten ist das Verfahren mit starker Salpetersäure, am besten der sogenannten „rauchenden".

a) Entweder taucht man die Metallstücke in die Säure, oder man bestreicht sie mit Hilfe eines Röllchens Fliesspapier, auf welches man die Säure tröpfelt. In allen Fällen lässt man die Säure einige Sekunden einwirken und bringt dann die Stücke in ein lebhaftes Kohlenfeuer, worin man sie kurze Zeit glühen lässt.

Nach dem Erkalten reibt man mit einem leinenen Lappen ab und giebt einen matten Glanz durch Einreiben mit Olivenöl; oder man lässt auf dem noch heissen Metalle Wachs abrauchen und reibt nach dem Erkalten mit einem wollenen Lappen ab.

b) Ein anderes, ebenfalls bewährtes Verfahren ist folgendes: Man löst 10 Teile salpetersaures Kupferoxyd in 100 Teilen Wasser auf und fügt 2 Teile konzentrierte Salpetersäure zu.

In diese Flüssigkeit taucht man die handwarm gemachten Gegenstände ein und brennt sie in gleicher Weise, wie oben angegeben, in Kohlenfeuer ab. Nach dem ersten Abbrennen werden sie rasch mit Leinwand abgerieben, wiederum in die Flüssigkeit getaucht, abgebrannt und nötigenfalls die Operation nochmals wiederholt, bis gehörige Schwärze erzielt ist. Nach dem Erkalten wird ebenfalls matter Glanz gegeben mit Olivenöl oder Wachs.

c) Andere verwenden an Stelle dieser Kupferlösung eine konzentriertere Lösung, nämlich: 50 Teile salpetersaures Kupferoxyd, 50 Teile Wasser. Diese Lösung soll nicht vollständig neutral, auch nicht zu stark sauer sein, d. h. nicht zu viel, sondern nur eine geringe Menge freier Salpetersäure haben.

Anmerkung. Über diese „Schwarzbeize" teilt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde (X. Jahrg. Mai 1890) das Werkstattlaboratorium der Physikal.-technischen Reichsanstalt in Berlin folgendes mit:

Die besten Erfolge giebt nachstehende Zusammensetzung: 600 Gramm salpetersaures Kupferoxyd werden in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst und dieser Lösung eine solche von 2,5 Gramm salpetersaurem Silber in 10 ccm destilliertem Wasser zugesetzt.

Der Zusatz von Silbernitrat hat sich im Gegensatze zu anderweitigen Versuchen als sehr zweckmässig erwiesen. Mehr als angegeben jedoch zuzusetzen, wird widerraten. Die Beize wird in geschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sollte, da die Lösung sehr konzentriert ist, etwas Salz auskrystallisieren, so giebt man etwas wenig destilliertes Wasser zu, bis eben gerade wieder Lösung eintritt. Die zu beizenden Gegenstände brauchen nicht bearbeitet zu sein, doch sind sie vom Fett zu befreien und wenn möglich in ein Gemisch von 1 Teil roher Salzsäure und 1 Teil Wasser oder ein Gemisch von 2 Teilen roher konzentrierter Schwefelsäure und 7 Teilen Wasser zu tauchen. In solchen schwachen Säuregemischen lässt man die an einem Messingdrahte

befestigten Gegenstände 5—10 Minuten, spült mit Wasser dann ab und bringt sie eine Minute lang in die auf 40—45° erwärmte Schwarzbeize. Bei Stücken, welche man nicht untertauchen kann, werden diese mit einer Feder oder einem Pinsel reichlich überstrichen. Ein leichtes Bestreichen ist schädlich, weil es Flecken erzeugen kann. Nach dem Herausnehmen aus der Beize lässt man abtropfen, wobei jede stärkere Ansammlung von Flüssigkeit an einer Stelle zu vermeiden ist. Dann wird der Gegenstand in der Nähe einer Flamme oder im Trockenofen vorsichtig getrocknet, jedoch so, dass die Flamme den Gegenstand nicht berührt. Ein zu schnelles Trocknen erzeugt gleichfalls Flecken. Zunächst stellt sich nunmehr ein hellgrüner, gleichmässig stumpfer Überzug her. Ist das Kupfer soweit fortgeschritten, so führt man den Gegenstand tiefer in die Flamme ein, worauf die grüne Farbe nach und nach in ein tiefes Schwarz übergeht. Dabei steigt, wenn auch nur auf kurze Zeit, die Temperatur über den Schmelzpunkt des Lötzinns, weshalb weich gelötete Gegenstände in dieser Beize sehr vorsichtig behandelt werden müssen. Nach dem Erkalten wird der Gegenstand mit einer nicht zu harten Bürste gerieben.

Sehr brauchbar ist diese Beize für: Kupfer, Messing, Tombak (Chrysochalk, Auran und dergleichen), Rotguss, Neusilber (Nickelin, Argentan), Arsenkupfer, Arsenbronze, Phosphorbronze und Siliciumbronze.

Wenig oder gar nicht gefärbt werden: Kanonenmetall, Glockenguss, Aluminiumbronze und Nickel.

Die Beize giebt eine schöne, aber im allgemeinen nicht ganz gleichmässige Färbung, nur kleinere Flächen fallen gleichmässig aus; bei Linsenfassungen, Blenden und ähnlichen Stücken, für welche ein stumpfes Schwarz nötig ist, empfiehlt es sich, sie zunächst auf diesem Wege dunkel zu beizen und dann in bekannter Weise mit einem stumpfschwarzen Lampenrusslack zu überziehen. An Stelle dieser Beize setzt Bollert eine weingeistige Lösung von Kupfernitrat (siehe Seite 143).

4. Ein Verfahren, wobei die Gegenstände weniger angegriffen werden, ist folgendes: 10 Teile kohlensaures Kupferoxyd löst man in 70 Teilen Salmiakgeist in der Kälte auf und setzt nach erfolgter Lösung 150 Teile Wasser zu.

Mit dieser Flüssigkeit bestreicht man die zu schwärzenden Stücke und erhitzt sie über starkem Kohlenfeuer (ohne sie also in das Feuer selbst zu bringen). Nach dem Erkalten reibt man mit Olivenöl ab.

Bei diesen Verfahren sind die erzielten Überzüge reines Kupferoxyd. Über diese „Schwärze“ siehe auch bei Messing.

5. Nach einem anderen Verfahren bringt man

100 Teile salpetersaures Kupferoxyd,
100 „ Wasser

in Lösung und bestreicht damit die Gegenstände (oder taucht sie ein), erhitzt sie über Kohlenfeuer und reibt sie leicht ab, dann hängt man sie über einem Gefässe auf, in welchem eine Lösung befindlich ist von 10 Teilen Schwefelleber in 100 Teilen Wasser, der kurz zuvor 5 Teile Salzsäure zugefügt wurden. Durch das sich hierbei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird der anfängliche Überzug von Kupferoxyd in schön tiefschwarzes Schwefelkupfer verwandelt.

6. Oder man übergiesst:

10 Teile salpetersaures Wismuth mit 30 Teilen Salpetersäure (von 25%) und wartet, bis alles gelöst ist. Dann fügt man noch unter Umrühren 60 Teile Wasser zu. Sollte ein Niederschlag entstehen, so lässt man absetzen und giesst klar ab.

Mit dieser Flüssigkeit operiert man ebenso, wie vorher bei 3. gesagt, und setzt die mit einem braunen Ueberzuge von Wismuthoxyd versehenen Gegenstände auch ebenso der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas aus. Es entsteht dabei ein schöner, tiefbraunschwarzer Überzug von Schwefel-Wismuth.

7. Man löst 10 Teile krystallisiertes, salpetersaures Quecksilberoxydul in 100 Teilen Wasser, dem vorher 2 Teile 25 prozentiger Salpetersäure zugesetzt waren, und bestreicht mit dieser Lösung die Gegenstände.

Es entsteht dadurch ein Kupferamalgam. Hat man sich überzeugt, dass die Amalgamation überall gleichmässig ist, so werden die Gegenstände gut abgewaschen und wiederholt bestrichen mit einer Lösung von 10 Teilen Schlippe'schem Salz (oder 20 Teilen Kalischwefelleber) in 100 Teilen Wasser. Hierdurch bildet sich ein tiefblauschwarzer Überzug von Schwefelquecksilber.

8. Schwärzung polierter kupferner Gegenstände nach Böttger.

Man stellt sich Antimonzinnober her, indem man eine Lösung von Chlorantimon von 1,35 spez. Gewicht, und zwar 1 Teil mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron (bestehend aus 1½ Teilen von letzterem und 3 Teilen

Wasser) langsam unter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis aus der Flüssigkeit sich nichts mehr abscheidet. Man erhält so einen Antimonzinnober von schön carminroter Farbe; man bringt denselben auf eine Filter, lässt die anhängende Mutterlauge möglichst abtropfen, wäscht dann einigemale mit Wasser aus.

Den so erhaltenen Antimonzinnober kocht man mit einer Lösung von Ätznatron, in welcher sich derselbe leicht löst, in welch letztere Lösung man die zu schwärzenden Gegenstände so lange taucht, bis die Färbung dunkel genug ist.

6. Erzeugung einer grünen Patina auf Kupfer (siehe auch unter Bronze.

a) Erzeugung der Patina im allgemeinen. Hierbei handelt es sich darum, den kupfernen oder verkupferten Gegenständen ein altes Aussehen nebst antiker Patina zu geben, also einen dunkelbraunschwarzen bis dunkelgrünschwarzen Grund mit blaugrüner bis gelbgrüner Patina zu erzeugen. Da nun, wie schon ausgeführt, je nach den Bedingungen der Bildung eine mehr blaugrüne und eine mehr gelbgrüne antike Patina vorkommt, welch erstere vorwiegend aus basisch kohlensaurem Kupferoxyd, letztere aber hauptsächlich aus basischen Kupferchloriden besteht, so müssen wir auch bei der Imitation oder der künstlichen Erzeugung der Patina auf Kupfergegenständen diese 2 Arten unterscheiden und je nach der gewünschten Farbe der Patina die jeweiligen Bedingungen zur Bildung derselben erfüllen. (Über Patina siehe auch bei Bronze.)

Was die Erzeugung der Patina anbelangt, so wird dieselbe um so schöner und der echten Patina ähnlicher werden, je langsamer die Bildung derselben vor sich geht, je mehr also die Bedingungen der Bildung denjenigen Verhältnissen sich nähern, unter welchen sich im Laufe der Zeit auf Kupfer, das im Freien steht, basisch kohlensaures Kupferoxyd unter dem Einflusse der feuchten, kohlensäurehaltigen Luft bildet.

Man wendet daher nicht zu konzentrierte Lösungen an, trägt dieselben mittelst eines Pinsels oder Schwammes auf den Kupfergegenstand direkt auf, oder nachdem derselbe zuerst durch anderweitige Färbung einen passenden Grundton erhalten hat. Die aufgetragene Lösung lässt man an einem nicht zu kalten, aber auch nicht zu warmen Orte (beste Temperatur ca. 15° C.) auftrocknen und wiederholt die Behandlung. Wenn man, was oft sehr vorteilhaft ist, den Kupfergegenstand vorerst, um einen dunklen Ton zu erhalten, mit einer Lösung von einem löslichen

Schwefelmetall, also z. B. Schwefelkalium, Schwefelammonium, Schwefelcalcium u. s. w. behandelt, so ist es für die spätere Behandlung und Erzeugung einer Patina Erfordernis, dass diese Schwefelung nur äusserst leicht vor sich geht. Denn wenn zu stark geschwefelt, die Schwefelkupferschichte zu dicht ist, erhält man keine Patina mehr. Denn man darf die oberflächlichen Kupferteilchen nur teilweise, d. h. nur einen Teil derselben schwefeln, damit zwischen diesen geschwefelten Teilchen noch unversehrte Kupferteilchen sich befinden, die zur Patinabildung dienen können. Wir verweisen über diese Verhältnisse auf die speziell von uns mit Erfolg angewandte Methode Seite 126.

Sehr vorteilhaft für die Patinabildung ist es auch, die Gegenstände, welche mit den zur Patinaerzeugung dienenden Flüssigkeiten befeuchtet sind, in verschliessbare Kästen zu stellen, in welchen man in Schalen einerseits Wasser (um eine feuchte Luft zu erhalten) und anderseits verdünnte Salzsäure stellt, in welche man von Zeit zu Zeit Marmorstückchen oder Kreide einträgt, zur Entwickelung von Kohlensäure.

Zu bemerken ist noch, dass sich die Patina um so mehr der gelbgrünen Farbe nähert, je mehr in der Lösung Kochsalz, Salmiak etc., überhaupt Chloride vorhanden sind; beim Vorwalten von salpetersaurem Kupfer und essigsaurem Kupfer erhält man mehr blaugrüne Färbungen. Durch Betupfen der gelbgrünen Färbungen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak kann man die Färbungen mehr ins Bläuliche überführen.

Was die Patinabildung überhaupt anbelangt, so müssen wir noch erwähnen, dass die Patinabildung um so langsamer vor sich geht, und desto schwieriger, je reiner das Kupfer ist; am schönsten erhält man Patina auf mit Zinn (und wenig Zink) legiertem Kupfer (Bronze). Arsenhaltiges Kupfer wird mit der Zeit schwarz, ebenso die Legierungen, welche mit arsenhaltigem Kupfer hergestellt sind. Deshalb ist es, um eine schöne Patina zu erhalten, notwendig, stets auf die Reinheit und Zusammensetzung der reinen Metalle einerseits, der Legierungen anderseits Rücksicht zu nehmen.

b) Besondere Methoden zur Erzeugung einer grünen Patina auf Kupfer.

Blaugrüne Patina.

Durch Benetzen mit verdünnter Salpetersäure und Eintrocknenlassen erhält man infolge der Bildung von basisch salpetersaurem Kupferoxyd eine blaugrüne Patina.

Zweckmässig befeuchtet man Kieselguhr oder feinkörnigen Quarzsand mit verdünnter Salpetersäure und legt die Gegenstände einige Zeit in denselben hinein, so dass der Gegenstand ganz bedeckt ist.

Im übrigen wird jede nach den späteren Methoden erzeugte gelbgrüne Patina durch Betupfen mit einer Ammoniumcarbonatlösung blaugrün.

Gelbgrüne Patina.

Hierzu bedient man sich nachstehender Zusammensetzungen:

a) Einer Lösung von:

20 Gramm Salmiak (Chlorammonium) in
1000 „ Essig.

Dieser Lösung kann man zweckmässig ca. 10 Gramm Grünspan zusetzen.

Die Gegenstände werden damit öfters überpinselt und die Lösung auftrocknen gelassen. Der Grünspanzusatz beschleunigt die Bildung der Patina; man wiederholt die Behandlung so oft, bis die Patina in genügender Menge gebildet ist. Mit gutem Erfolge kann man auch nachstehende Lösungen benutzen:

b)	10	Gramm	Salmiak (Chlorammonium),
	10	„	Weinstein,
	40	„	Kochsalz,
	80	„	salpetersaures Kupfer,
	1000	„	Essig;
c)	1000	„	verdünnte Essigsäure, 1,04 spez. Gewicht,
	20	„	Salmiak (Chlorammonium),
	10	„	Oxalsäure;
d)	500	„	Essig oder Holzessig,
	8	„	Salmiak (Chlorammonium),
	8	„	Seesalz,
	15	„	Salmiakgeist, 0,96 spez. Gewicht;
e)	15	„	kohlensaures Ammoniak,
	5	„	Seesalz,
	6	„	essigsaures Kupfer

werden in 100 Gramm Essig gelöst und dann 5 Gramm gereinigter Weinstein dazu gegeben;

f) 16 Gramm Salmiak (Chlorammonium),
4 „ Kleesalz (saures oxalsaures Kali),
1000 „ Essig (= 6 % Essigsäure).

Nach jedesmaligem Auftragen mit Pinsel oder Schwamm lässt man auftrocken und wiederholt, bis der gewünschte Erfolg erreicht ist.

Am besten stellt man die eingepinselten Gegenstände in einen dicht geschlossenen Kasten, auf dessen Boden sich einige flache Schalen mit ganz verdünnter Säure (Salz- oder Essigsäure) befinden, in die man einige Stückchen Marmor legt. Es entwickelt sich hierbei Kohlensäure; durch Verdunsten von Wasser wird die Atmosphäre im Kasten genügend feucht gehalten, und es werden somit die Bedingungen erfüllt, welche die Bildung der echten Patina erfordert. Soll der Ton der Patina mehr ins Bläuliche fallen, so empfiehlt sich zum Bepinseln der Waren eine Lösung von 120 Gramm kohlensaurem Ammoniak, 40 Gramm Salmiak in 1 Liter Wasser, dem man behufs Erreichung stärkerer Ansätze etwas Tragant zusetzen kann.

g) Nach einer französischen Vorschrift werden:
30 Gramm kohlensaures Kupfer in
100 „ Essigsäure von 8° Bé gelöst, dann
10 „ Salmiak (Chlorammonium),
10 „ Kochsalz,
10 „ Weinstein
zugesetzt.

h) 25 Gramm Salmiak (Chlorammonium),
12 „ Alaun,
7 „ arsenige Säure,
250 „ Essig (= 6 % Essigsäure).

i) Nach G. Buchner lässt man eine Lösung von
20 Gramm salpetersaurem Kupferoxyd,
20 „ Chlornatrium in
100 „ Wasser
oder von:
20 Gramm salpetersaurem Kupferoxyd,
20 „ Zinkchlorid in
100 „ Wasser
mittelst Schwamm oder Pinsel auftragen und eintrocknen. Die Kupfergegenstände erhalten dadurch eine bräunliche Farbe und eine reichliche gelbgrüne Patina. Die Patinabildung geht sehr rasch vor sich.

Gute Resultate erhielten wir auch mit nachstehender Lösung:

k) 20 Gramm salpetersaures Kupferoxyd,
30 „ schwefelsaures Zink,
30 „ Quecksilberchlorid,
920 „ Wasser.

l) Nach einer anderen französischen Vorschrift wird nachfolgendes Gemisch mit Öl fein angerührt, auf den Gegenstand aufgetragen und dann der Gegenstand erhitzt:

225 Gramm essigsaures Kupferoxyd,
113 „ Zinkoxyd,
56 „ Borax,
56 „ Salpeter,
25 „ Quecksilberchlorid.

m) Nach R. Kayser erhält man auf Kupfer eine grünlichbraune Farbe, wenn man zuerst eine Lösung von 5 Gramm Schwefelkalium in 1 Liter Wasser auf dem damit befeuchteten Gegenstand auftrocknen lässt und dann mit der schon früher bei Erzeugung einer braunen Färbung erwähnten Flüssigkeit, bestehend aus:

20 Gramm Salmiakgeist,
Essigsäure bis zur Neutralisation,
10 Gramm Chlorammonium,
Wasser soviel, dass das Ganze 1 Liter beträgt,

öfters anstreicht, auftrocknen lässt und dann abreibt.

n) Nach G. Buchner erhält man auf Kupfer eine schöne dunkelbraungrüne Farbe (alte Bronze), wenn man eine der beiden nachstehenden Lösungen auf den Gegenständen auftrocknen lässt:

I. 10 Teile 20% Kupfernitratlösung,
10 „ 20% Zinknitratlösung,
10 „ 3% Wasserstoffsuperoxydlösung.

Zur Farbennuancierung kann man dieser Lösung eventuell einige Tropfen einer 10% Platinchloridlösung zufügen:

II. 10 Teile 20% Kupfernitratlösung,
10 „ 20% Zinknitratlösung,
10 „ 3% Wasserstoffhyperoxydlösung,
5 „ 10% Eisenchloridlösung.

Nach dem Eintrocknen wird mit Wasser abgespült und dann nach dem Abtrocknen in Sägespänen mit Wachs oder Leinöl eingefettet.

Hellgrüne Patina erhält man nach G. Buchner durch Eintrocknenlassen folgender Lösung:

10 Teile 10% Kupfernitratlösung,
10 „ 10% Salmiaklösung,
10 „ 10% Chlorcalciumlösung.

Methode, galvanische Kupferniederschläge zu patinieren von Georg Buchner.

Notwendige Chemikalien zu diesem Verfahren:

I. 20% Kupfernitratlösung.
II. Schwefelammonium.
III. 20% Chlorcalciumlösung.
IV. Gesättigtes Bromwasser (30 Gramm Brom und 970 Gramm Wasser).

A. Mischt man gleiche Volumen, also z. B. je 1/2 Liter von I., III. und IV., so hat man eine geeignete Flüssigkeit zum Bronzieren, besonders von galvanisch gefälltem Kupfer, die je nach der Behandlung verschiedene Nuancen erzielen lässt.

Taucht man z. B. eine gut gereinigte verkupferte Figur in diese Mischung 1 bis 2 Minuten ein, zieht heraus und lässt, ohne abzuspülen, die anhängende Flüssigkeit eintrocknen, so erhält man einen hellgelben Bronzeton, der am Lichte zuerst grünlich, dann bronzegelb wird und bleibt. Taucht man nach dem Eintrocknen nochmals in die Flüssigkeit, so erhält man in den Vertiefungen nach dem Auftrocknen eine schön grüne Patina. Der so erzeugtė Bronzeton ist matt, haftet sehr fest und wird noch schöner und lebhafter beim Bürsten des trockenen Gegenstandes mit über Wachs gestrichenen Bürsten.

B. Wenn man nach dem 1 bis 2 Minuten langen Eintauchen den Gegenstand schnell mit Wasser abspült, dann zwischen Sägespänen abreibt, so erhält man einen mehr braunen, sehr schönen Ton, der am Lichte etwas nachdunkelt, zuerst grünlich, dann braunschwarz wird.

Dieser schöne Ton haftet sehr fest und ist ähnlich der Färbung der Broncemedaillen.

Durch die Wachsbürste wird der Ton sehr lebhaft.

Diese erzeugten Töne können beliebig modifiziert werden durch Änderung des Verhältnisses zwischen Kupferlösung und Bromwasser, z. B. 2 Vol. Kupferlösung I., 1 Vol. Bromlösung IV., 1 Vol. Chlorcalciumlösung.

Je mehr Kupferlösung, desto dunklere Töne und je mehr Bromlösung und Chlorcalcium, desto hellere Töne werden hervorgebracht.

Diese Färbung beruht auf der Bildung von Kupferoxydul in verschiedenen Modifikationen von Bronzegelb bis Dunkelbraun nebst etwas Kupferbromür und Kupferchlorür, welche die Färbung, d. h. das Dunklerwerden am Lichte veranlassen.

C. Patinierung.

Wenn man die nach I. A. oder B. behandelten Gegenstände, welche mit einer äusserst festhaftenden, der Hauptsache nach aus Kupferoxydul bestehenden Schichte bedeckt sind, nachdem sie trocken, einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammoniumdünsten aussetzt (indem man die Figur z. B. unter eine Glasglocke stellt, in welche Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, oder eine Schale mit Schwefelammonium sich befindet) aber mit der Vorsicht, dass diese Schwefelung nur eine leichte ist, dass also nur die oberflächlich liegenden Teilchen in Schwefelkupfer verwandelt werden, wobei die Figur eben leicht grauschwarz wird, und dann in eine Flüssigkeit, bestehend aus $^1/_2$ Liter I., $^1/_2$ Liter IV., 250 ccm III., taucht, heraus nimmt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur auftrocknen lässt, so erhält man einen schönen, grünschwarzen Grundton wie die antiken Bronzen mit reichlicher Patina in den Vertiefungen im Verlaufe einer halben Stunde. Die Färbung, sowie Patina haften fest, so dass sie gut mit der Wachsbürste behandelt werden können.

Haupterfordernis zum Gelingen ist, dass die Schwefelung keine zu tiefgehende ist. Der Gegenstand darf nur anfangen, eben vom Hellbraun in Grau überzugehen. Ist aber die Schwefelung eine so tiefgehende, dass der Gegenstand dunkelschwarz ist, so erhält man, man mag tauchen, so oft man will, keine grüne Patina mehr.

Diese Methode liefert in kurzer Zeit bei einiger Geschicklichkeit meiner Erfahrung nach sicherere und schönere Resultate, wie sie durch andere mir bekannt gewordene Patinierungsmethoden erreicht werden.

Die Hauptvorsicht ist auf das Schwefeln anzuwenden, was jedoch bei einiger Übung und Geschicklichkeit leicht gelingt.

Zum Patinieren von Kupfer siehe auch bei „Bronze" das Verfahren von Donath, wobei eine Ammoniumkarbonatlösung und

nachherige Behandlung mit Essigsäure-Ölsäure-Mischung zur Verwendung kommt.

7. **Verschiedene bunte Farben** (Lüster-Farben) lassen sich durch Ansieden auf massivem Kupfer, welches man vorher am besten durch die Glanzbrenne zieht und gut mit Wasser spült, folgendermassen erzielen:

a) Man löst in 1 Liter Wasser 130 Gramm unterschwefligsaures Natron, in einem zweiten Liter Wasser 25 Gramm Kupfervitriol, 10 Gramm krystallisierten Grünspan und 1/2 Gramm arseniksaures Natron und vermischt von beiden Lösungen gleiche Raumteile, jedoch nicht mehr als man für die vorliegenden Arbeiten gerade braucht, und erhitzt auf 75 bis 80° C. Taucht man in diese heisse Lösung Metallobjekte aus Kupfer, so überziehen sich diese mit den nachstehend verzeichneten Farben, und zwar geht eine Farbe binnen wenigen Sekunden in die nachfolgende über, weshalb durch öfteres Herausheben der Waren aus dem Bade die Wirkung beständig zu kontrollieren ist.

Es bilden sich der Reihenfolge nach auf Kupfer:

Orange, Terrakotta, Rot (hell), Blutrot, Irisfarben.

b) In 500 Teilen Wasser löst man nach Puscher 50 Teile unterschwefligsaures Natron. Andernteils löst man für sich in 250 Teilen Wasser 15 Teile essigsaures Bleioxyd (Bleizucker).

Zu dieser letzten Lösung giesst man die erste, wobei sich eine Doppelverbindung von unterschwefligem Bleioxyd-Natron bildet. Die Flüssigkeit muss durch Filtration vollständig geklärt werden, wenn sie nicht klar sein sollte. Dann erhitzt man dieselbe auf 85 bis 95° C. und taucht die zu färbenden Gegenstände ein, wobei sich dieselben mit Schwefelblei in den verschiedensten Lüsterfarben überziehen. Um die Farben gleichmässig zu erhalten, müssen die Metallgegenstände möglichst gleichmässig erwärmt werden, was dadurch geschieht, dass man das Gefäss mit der Lösung in eine Polsterung von Haaren einsetzt.

c) Vermischt man die Lösung von unterschwefligsaurem Natron in Wasser (wie bei a) angegeben) mit einer Lösung von 25 Teilen chemisch reinem schwefelsaurem Kupferoxyd in 250 Teilen Wasser, oder fügt man statt dieser Lösung Antimonchlorür tropfenweise unter beständigem Rühren so lange

zu, als das Ganze klar bleibt, und taucht in die ebenfalls auf ca. 90° C. erhitzte Flüssigkeit die sorgfältig gereinigten Gegenstände ein, so erhält man die herrlichsten Lüsterfarben. Je nach der Dauer der Einwirkungen zeigen sich Farben von Gold, Kupfer, Carmoisin, Braun, Rötlichweiss etc. Die Färbungen bestehen aus Schwefelkupfer resp. Schwefelantimon.

d) In 1000 Teilen kochenden Wassers löst man 30 Teile Weinstein auf und fügt 15 Teile Zinnsalz (Zinnchlorür), welche in 150 Teilen Wasser gelöst waren, hinzu, erhitzt zum Kochen und lässt durch Absetzen sich klären. Diese Lösung giesst man unter Umrühren nach und nach in eine Lösung von 90 Teilen unterschwefligsaurem Natron in 300 Teilen Wasser und erhitzt wieder zum Kochen, wobei sich eine gelbe Trübung von ausgeschiedenem Schwefel bildet. Letzteren lässt man sich absetzen, oder man klärt durch Filtrieren. Die so erhaltene klare Flüssigkeit erteilt Messing, je nach der Dauer des Eintauchens, verschiedene Farben. Zuerst erscheint eine helle bis tief goldgelbe Farbe, dann folgen alle Töne von Kupfer- bis Carmoisinrot, hernach Dunkel- bis Hellblau, dann Braun mit Irisfarben und zuletzt Hellbraun. Die Färbungen bestehen aus Schwefelzinn.

IV. Färben der Kupferlegierungen.

1. Kupferzinklegierungen (Messing).

a) Färben der Kupferzinklegierungen im allgemeinen.

Die Kupferlegierungen, namentlich die Kupferzinklegierungen, Messing, Rotguss, Tombak, Mosaisches Gold, Messingschlaglot, Yellow-Metall etc. sind zur chemischen Färbung sehr geeignet; es lassen sich auf diesen verschiedenen Kupferzinklegierungen*) ungemein verschiedene und sehr schöne Farbenwirkungen hervorbringen. Diese Eigenschaft verdanken diese Legierungen dem Kupfer; sie verhalten sich zwar dabei nicht wie das Kupfer für sich allein, aber die Färbungen beruhen vorzugs-

*)

Oreide	90%	Kupfer	10%	Zink,
Bronzepulver . . .	82—99%	„	18—1%	„
Yellow-Metall . . .	61%	„	39%	„
Messing, gew. . . .	70%	„	30%	„
Rotmessing (Tombak)	85%	„	15%	„
Weissmessing . . .	43%	„	57%	„
Messingschlaglot . .	60—30%	„	40—70%	„

weise auf der Bildung von gefärbten Kupferverbindungen. Diese Färbungen gelingen hier noch leichter und schöner als beim reinen Kupfer, indem das begleitende Metall, also hier das Zink, die Bildung dieser Verbindungen nicht nur nicht hindert, sondern im Gegenteil begünstigt, da die beiden Metalle, Kupfer und Zink, durch Bildung eines galvanischen Elementes die Wirkung der zur Färbung gebrauchten Chemikalien erleichtern. Je nach der Zusammensetzung der Kupferzinklegierungen, dem Verhältnisse zwischen Kupfer und Zink, lassen sich verschiedene Färbungen erzielen, woraus hervorgeht, dass man einerseits, um mit den gleichen Flüssigkeiten gleiche Färbungen zu erzielen, gleich zusammengesetzte Legierungen, z. B. Messing, haben muss, und dass man anderseits durch Änderung in der Zusammensetzung mit gleichen Färbungsmitteln verschiedene Färbungen hervorzubringen im Stande ist. Es gilt hier, was die Zusammensetzung der Kupferzinklegierungen mit Rücksicht auf deren Verhalten den Färbungsflüssigkeiten gegenüber anbelangt, die Regel, dass solche Kupferzinklegierungen, welche nicht über 50% Zink enthalten, im allgemeinen noch das Verhalten des Kupfers zeigen, also z. B. Kupfersalze nicht fällen, sich in Säuren schwieriger lösen etc., während Legierungen mit mehr als 50% Zinkgehalt schon mehr den Charakter des Zinkes hervortreten lassen, also Kupfersalze fällen, sich leicht in Säuren lösen. In Bezug auf die Färbung ist auch die Vorbehandlung, d. h. die Behandlung der Gegenstände mit Säuren oder Alkalien behufs der Reinigung der Oberfläche von Bedeutung, da beim Gelbbrennen z. B. die Zusammensetzung der Oberfläche geändert wird, indem dadurch das Messing mehr Zink als Kupfer abgiebt, die oberflächliche Schichte also einer kupferreicheren Legierung gleichkommt. Ebenso wird durch Reiben des Messings mit Ammoniak dasselbe weiss, indem das Ammoniak Kupfer auszieht; umgekehrt erhält man beim Reiben des Messings mit Salzsäure eine kupferreichere, rote Oberfläche, was natürlich die Färbung beeinflusst.

Auf Kupferzinklegierungen lassen sich auch bei geeigneter Behandlung schöne Anlauffarben erzeugen, welche je nach dem grösseren oder kleineren Kupfer- resp. Zinkgehalt verschieden nuanciert werden können. Näheres siehe bei Kupfer (Seite 83).

Über die Farbe der verschieden zusammengesetzten Kupferzinklegierungen und deren spez. Gewicht lassen wir nachstehend eine Tabelle folgen:

Kupferzink.

Prozente Kupfer	Prozente Zink	Spez. Gewicht	Farbe
100,—	—	8,667	rot
90,72	9,28	8,605	rotgelb
89,80	10,20	8,607	"
88,60	11,40	8,633	"
87,30	12,70	8,587	"
85,40	14,60	8,591	gelbrot
83,02	16,98	8,415	"
79,65	20,35	8,448	"
74,58	25,42	8,397	blassgelb
66,18	33,82	8,299	hochgelb
49,47	50,53	8,230	"
32,85	67,15	8,283	dunkelgelb
31,52	68,48	7,721	silberweiss
30,30	69,7	7,836	"
29,17	70,83	8,019	hellgrau
28,12	71,88	7,603	aschgrau
27,10	72,9	8,058	hellgrau
26,24	73,76	7,882	"
25,39	74,61	7,443	aschgrau
24,50	75,5	7,449	"
19,65	80,35	7,371	"
16,36	83,64	6,605	dunkelgrau
0,—	100,—	6,895	— —

Unter die Kupferzinklegierungen gehören auch die sogen. Bronzepulver, welche auch ein Gegenstand der Metallfärbung sind. Abgesehen von den direkten Färbungen des Messings, welche man leicht und in den verschiedensten Nuancen erzeugen kann, kann man natürlich Messing vorerst galvanisch verkupfern und dann die Kupferschichte nach den bei Kupfer angegebenen Methoden färben.

b) Besondere Methoden zum Färben der Kupferzinklegierungen, besonders des Messings.

A. Messingguss, Messingblech und galvanisch niedergeschlagenes Messing.

1. Das Messing kann alle die beim Kupfer beschriebenen Färbungen erhalten, wenn man dasselbe nach den S. 43 be-

schriebenen Methoden mit einer dünnen Schichte Kupfer überzieht oder dasselbe galvanisch verkupfert.

Auf Messing und Rotguss lassen sich auch Anlauffarben erzeugen. Zuerst Goldfarbe, dann Grün, Rot etc. Andere Legierungen verhalten sich, je nachdem sie mehr Zink oder Kupfer erhalten, ähnlich dem Kupfer oder dem Messing.

Näheres über Anlauffarben siehe bei Kupfer (S. 83). Bei Messing ist eine hohe Anfangstemperatur im Luftbad beste Gewähr für das Gelingen.

Um Messing das Aussehen alter Bronze zu geben, legt man dasselbe in eine Lösung von 1 Teil Eisenchlorid in 2 Teilen Wasser oder kocht mit einer Kupfervitriollösung oder legt in eine Lösung aus 60 Gramm salpetersaurem Eisenoxyd, 60 Gramm Natriumthiosulfat in $^1/_2$ Liter Wasser.

2. Rötlich, hochgelb und weisslich gelbe Färbungen auf Messing.

Durch Änderung der Zusammensetzung der Messingoberfläche kann man dieselbe mehr rötlich, indem man Zink entzieht, oder mehr weisslich gelb färben, indem man durch Kupferentziehung der oberflächlich liegenden Teilchen dieselben zinkreicher macht. Ersteres, das Rotfärben, geschieht durch Reiben mit konzentrierter Salzsäure, durch nachstehende Methode mittelst Chlorzink, Beizen mit der auf S. 24 angegebenen Gelbbrenne, wodurch Kupfer und Zink nicht in demselben Verhältnisse von der Oberfläche gelöst werden, sondern verhältnismässig mehr Zink in Lösung geht, so dass eine kupferreichere und höher gefärbte Legierung an der Oberfläche entsteht.

Durch Reiben mit Ammoniak wird der Oberfläche Kupfer entzogen, wodurch dieselbe mehr weisslich gelb erscheint. „Cuivre repousse“ und „Cuivre poli“ ist einfach hellgelb gebeizter Messingguss, der teilweise in den Tiefen geschwärzt ist.

Helle Kupferfarbe auf Messing. Die rein gearbeiteten oder gebeizten, also blanken Gegenstände werden auf einem ganz rauchfreien Feuer (am besten über Holzkohlen) unter Luftzutritt schwach geglüht, bis sie eine schwärzlichbraune Färbung angenommen haben, alsdann noch heiss in Chlorzinklösung abgelöscht und in derselben ein wenig gekocht, wobei man ein nicht metallenes Gefäss anwenden muss. Nachdem dies geschehen, spült man die Messingware in reinem Wasser nur flüchtig ab und erhitzt sie über dem nämlichen rauchfreien Feuer wiederum, bis

das wenige noch haftengebliebene Chlorzink stark raucht, und lässt sie erkalten.

Nach dem Erkalten kocht man die Stücke wieder in Chlorzinklösung, welche aber durch mehrere der genannten Operationen oder dadurch, dass man in ihr geglühtes Kupferblech zuvor kochte, bereits kupferhaltig geworden, kurze Zeit und berührt dabei die Gegenstände auf der Rückseite mit einem Zinkstäbchen, welches man auf der ganzen Oberfläche herumführt. Das nunmehr fast rosenrot gewordene Messing wird jetzt herausgenommen, in warmem Wasser gut abgespült, mit einer nicht zu steifen Borstenbürste abgebürstet und durch Abreiben mit Leinwand oder in Sägespänen getrocknet.

Messing, welches solcher Art verkupfert wurde, nimmt, besonders unter dem Polierstahle, wobei Seifenwasser zugegeben wird, eine sehr schöne, helle Kupferfarbe und sehr lebhaften Glanz an. Dunklere Stellen, welche nach dem Kochen mit Zink sich noch manchmal auf der Oberfläche zeigen, verschwinden beim Polieren durch das Seifenwasser.

Kleine Gegenstände, z. B. Knöpfe aus Messing, erhalten schöne Kupferfarbe, wenn dieselben, an einen Zinkdraht gereiht, in eine kupferhaltige Glanzbrenne, dann in sehr verdünnte Kupfervitriollösung getaucht werden.

3. **Gelbfärben des Messings.** Taucht man ein blankpoliertes und zugleich vollkommen reines Stück Messingblech in eine verdünnte Grünspanlösung (neutrales, essigsaures Kupferoxyd), in welcher aber keine Spur freier Säure enthalten sein darf, bei mittlerer Temperatur auf nur wenige Augenblicke ein, so färbt sich das Messing ausserordentlich schön goldgelb. Bei hochpolierten Metallgegenständen wird die Färbung nicht gleichmässig.

4. **Goldgelber, oranger bis carminroter Überzug** entsteht auf polierten Messingwaren durch Eintauchen in eine Mischung von 5 Gramm Ätznatron, 50 Gramm Wasser und 10 Gramm kohlensaurem Kupferoxyd. Die Nuancen erscheinen in einigen Minuten, und ist das Fortschreiten leicht zu beurteilen und zu überwachen. Ist die gewünschte Farbe erschienen, spült man mit Wasser gut ab und trocknet in feinen Sägespänen. Eignet sich sehr gut für Messingwaren und zwar für Legierungen mit 50—99 % Kupfergehalt. Legierungen mit ca. 50 % Kupfer werden in 1 Minute goldgelb, in 2 Minuten rötlichgelb, in 3—10 Minuten braun bis rot, in 10 Minuten violettblau, in 12—17 Minuten blau.

Eine Legierung mit ca. 85 % Kupfer wird zuerst goldbraun, dann braun, zuletzt dunkelblau. (Siehe auch Goldlack auf Eisen.)

5. **Nankinggelb** auf Messing erhält man durch 2 bis 5 Minuten langes Eintauchen in eine Lösung, welche man erhält, wenn man rohe Salzsäure mit dem doppelten Gewichte gesättigter Kochsalzlösung versetzt und darin soviel Schwefelantimon löst, als die Säure zu lösen vermag.

6. **Farben von Strohgelb bis Braun durch Goldgelb** und **Tombakfarbe** gehend, lassen sich in einer Mischung von kohlensaurem Kupferoxyd in Ätznatronlauge erhalten. Man löst 150 Gramm Ätznatron in 1 Liter Wasser und setzt 50 Gramm kohlensaures Kupferoxyd zu. Wird die Lösung kalt angewendet, so bildet sich zunächst ein dunkles Goldgelb, welches durch Hellbraun schliesslich in ein dunkles Braun mit einem grünen Schimmer übergeht; in der warmen Lösung erfolgt die Färbung schneller.

Mit dieser Mischung erhält man sehr schöne Färbungen besonders auch auf Legierungen mit ca. 50—99 % Kupfer. Diese schönen lebhaften Farben erscheinen sehr gleichmässig, nehmen auch nicht im geringsten die Politur, halten aber keinen schützenden Firnis- oder Lacküberzug aus; dagegen haften sie ziemlich fest, vertragen jedoch nicht die Behandlung mit der Wachsbürste.

7. **Eine goldähnliche Färbung des Messings** erhält man nach Dr. Kayser auf folgende Weise:

Es werden 15 Gramm unterschwefligsaures Natron in 30 Gramm Wasser gelöst und 10 Gramm Chlorantimonlösung (Liquor Stibii chlorati) zugesetzt; man erhitzt einige Zeit zum Kochen, filtriert den gebildeten, rotgefärbten Niederschlag ab, wäscht ihn auf dem Filter einigemale aus und suspendiert ihn dann in 2 bis 3 Liter heissem Wasser, worauf man erwärmt und soviel konzentrierte Natronlauge zusetzt, bis die Auflösung erfolgt ist. In die heisse Lösung taucht man die gut entfetteten und dekapierten Messingwaren ein und überzeugt sich durch öfteres Herausheben, ob die gewünschte Färbung eingetreten ist. Bleiben die Messinggegenstände zu lange im Bade, so werden sie grau.

8. **Gelb- bis Braunfärben von Messing** nach H. Schwarz. Man löst 5 Gramm Bleizucker in ½ Liter Wasser und fügt soviel konzentrierte Lösung von Ätzkali unter Umrühren hinzu, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Als-

dann fügt man 15 Gramm rotes Blutlaugensalz, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Lösung färbt bei gewöhnlicher Temperatur das Messing schnell goldfarben; wird die Lösung auf 40 bis 50° C. erwärmt, so schreitet die Färbung bis ins Braune weiter.

Auf gewöhnlichem Messing erscheint die Färbung weniger schön; dagegen erhält man auf einer Legierung mit ca. 85 % Kupfer ein schönes Hellbraun bis Dunkelschwarz.

9. **Ein goldfarbiger Überzug auf Messing** wird nach J. Dittrich auf nachstehende Art erhalten:

Die Metallgegenstände werden gelbgebrannt, dann in einem Silbersude versilbert.

Hierauf bringt man sie in ein Bad, bestehend aus:

3 Kilo destilliertem Wasser,
30 Gramm unterschwefligsaurem Natron,
10 „ Bleizucker.

Der Bleizucker wird zuvor in Wasser aufgelöst und die Lösung der ersten Lösung zugesetzt. In dieses Bad, welches auf eine Wärme von 60 bis 75° C. gebracht wird, werden die versilberten Gegenstände so lange hineingetaucht, bis dieselben die richtige Goldfarbe angenommen haben, was je nach dem Temperaturgrade 2 bis 3 Minuten dauert. Die Gegenstände werden dann herausgenommen, abgespült und mit Sägespänen trocken gerieben.

Die Färbung besteht aus Schwefelsilber.

10. **Eine, französischen Mustern ähnliche, festhaftende Bronzierung wird, auf Messingguss, von mattgelb bis rotbraun** und **rot** bis **dunkel- und schwarzbraun,** auf nachstehende Weise erzeugt.

Nachdem die Gegenstände ciseliert und nochmals abgebeizt sind, müssen dieselben einem gründlichen Waschen mit Wasser ausgesetzt werden, da jede Spur Säure später beim Trocknen oder nach dem Bronzieren zwischen den Fugen herausdringt und schwarze, nicht mehr vertilgbare Streifen und Flecken erzeugt. Ebenso muss besondere Sorgfalt auf das Trocknen verwendet werden. Zum Auftragen der Lösungen bedient man sich eines Baumwollenbausches oder dichter weicher Pinsel. Man beginnt am besten damit, dass man eine verdünnte Lösung von mehrfach Schwefelammonium möglichst sparsam aufträgt und gewisse abgegrenzte Teile der Figur auf einmal überfährt. Je rascher und gleichmässiger dies geschieht, desto schöner fällt die Bronzierung schliesslich aus. Nach dem Trocknen wird der Überzug

vom ausgeschiedenen Schwefel abgebürstet, und nun trägt man erst eine verdünnte Lösung Schwefelarsen in Ammoniak auf, wodurch eine dem Mussivgold ähnliche Färbung erzeugt wird. Je öfter nun diese Lösung von Schwefelarsen aufgetragen wird, desto mehr braun wird die Farbe, und kann, durch eine Lösung von Schwefelarsen in mehrfach Schwefelammon, schliesslich ein ganz dunkles Braun erhalten werden. Durch die Lösungen des Schwefelantimons entweder in Ammoniak oder in Schwefelammon wird die Färbung eine rötliche, und ist man im stande, das zarteste Rosa und das tiefste Dunkelrot hervorzubringen. Reibt man gewisse Stellen stärker, so erzielt man einen hohen Metallglanz. Ammoniak oder Schwefelammonium lösen die Bronzierung wieder auf und kann man gewisse, nicht gut erhaltene Stellen dadurch verbessern; jedoch ist es in einem solchen Falle stets besser, die ganze Figur mit Schwefelammonium abzureiben. Ebenso wie die Lösungen in Ammoniak oder Schwefelammonium können auch die in Kalium- oder Natriumhydrat oder -sulfid benutzt werden, und dürften letztere manchmal sogar vorteilhafter zu verwenden sein. Beizt man die Figur matt, so wird dadurch die Farbe der Bronze verändert. Lässt man Bronze- oder Messingguss zu lange in der Beize, so überzieht sich das Metall mit einer grünlich-grauen Haut, welche, mit einem Tuchlappen verrieben, glänzend wird und fest am Metall haftet. Dieser Überzug nimmt eine mattgelbe Färbung an beim Behandeln mit obigen Schwefelmetallen. Bemerkt sei noch, dass Wärme nicht angewendet werden darf.

11. **Die schöne braune, Bronze Barbédienne** genannte Färbung lässt sich nach den Versuchen von Dr. Langbein durch folgendes Verfahren herstellen:

Frisch gefälltes Arsensulfür oder auch Auripigment wird durch tüchtiges Schütteln in einer Flasche in Salmiakgeist gelöst und die Lösung solange mit Schwefelammonium versetzt, bis sich eine leichte, bleibende Trübung zeigt und die Flüssigkeit hochgelb geworden ist. In diese auf ca. 35° C. erwärmte Lösung hängt man die Messingwaren ein; sie färben sich erst goldgelb, dann braun, und man muss einige Male durchkratzen, um die Farbe herauszuarbeiten, da die Waren mit dunkelschmutzigem Tone aus dem Bade kommen. Greift nach einigem Gebrauche die Beize nicht mehr an, so setzt man etwas Schwefelammonium zu. Sie zersetzt sich überhaupt rasch und muss vor jedesmaliger Verwendung frisch bereitet werden.

Nur massive Messingwaren lassen sich in dieser Beize braun färben, während vermessingtes Zink und Eisen braunschwarze Töne annehmen, die aber ebenfalls recht schön sind.

Nach Dr. Langbein lässt sich eine Bronze Barbédienne sowohl auf massivem Messing, wie auf vermessingten Zink- und Eisenwaren nach folgendem Verfahren herstellen:

3 Teile Goldschwefel (Stibium sulfuratum aurant.) werden mit 1 Teil feinpulverisiertem Blutstein gemengt und mit Schwefelammonium zu einer streichbaren, nicht zu dickflüssigen Farbe verrieben. Die Waren überzieht man mittelst Pinsels mit dieser Farbe, lässt im Trockenschranke eintrocknen und entfernt das Pulver durch Bürsten mit einer weichen Bürste.

Eine schöne gelb- bis rötlichbraune Bronzierung erhält man auch mit nachfolgender Lösung:

20 Gramm arsenige Säure,
20 „ Pottasche,
20 „ Wasser

werden erhitzt, bis Lösung der arsenigen Säure stattgefunden hat.

Man giebt dann zur Lösung 2 Liter Wasser und setzt dann 500 Gramm gelbes Schwefelammonium zu. Die Gegenstände werden in diese Lösung getaucht, schnell mit Wasser abgespült, trocken gerieben und lackiert. Wenn man zu lange in der Flüssigkeit lässt, nicht gleich trocken reibt, so erhält man irisierende bunte Farben durch Einwirkung der Luft.

Besonders schön wird die Färbung, wenn man die Gegenstände in die kalte Lösung legt, dann im Wasserbade erwärmt. Je nach der Dauer der Einwirkung sind die Färbungen verschieden.

12. Um Messing mit einer feuerfesten braunen Bronzefarbe zu belegen, verfährt man auf folgende Art:

Man löst 3 Gramm krystallisierten Grünspan und ebensoviel Salmiak in $^1/_4$ Liter Wasser und bestreicht dann das Messing 2 bis 3 Minuten lang, worauf es grün wird. Nun setzt man der Lösung noch $^1/_2$ Liter Wasser zu. Das grün gewordene Metall wird über ein nicht zu starkes Kohlenfeuer gehalten, bis es mit der Kupferfarbe anläuft. Nun bestreicht man es wieder, lässt es abdunsten und trocknen. Ist es 4 bis 5mal auf solche Art behandelt, so wird es olivenfarbig. Jetzt darf man die Hitze etwas verstärken, aber man muss genau acht geben, dass das Metall nicht zu heiss werde. Ist das Metall 9 bis 10mal auf solche Art behandelt, so wird es braun. Solange

sich aber noch grünliche Stellen sehen lassen, fahre man mit der erwähnten Behandlung fort, bei manchem Objekte 20 bi 25 mal, bis es die gewünschte braune Farbe erhält.

Dabei muss man aufmerksam sein, dass das Metall eine gleiche Hitze erfährt. Zeigen sich aber Flecken, so müssen diese während der Arbeit abgebeizt und mit Ziegelmehl abgerieben werden.

13. **Bronzieren von Messinggegenständen.** Man reinigt die Gegenstände zuerst sorgfältig und legt sie dann über Nacht in eine mässig verdünnte Lösung von 2 Teilen krystallisiertem Grünspan und 1 Teil Salmiak in 6 Teilen Essig. Den anderen Tag wäscht man die Gegenstände mit Wasser ab und firnisst sie.

Eine weitere, brauchbare Methode ist folgende:

14. **Dunkelgelbe bis braun und rotbraune Bronzierung auf Messing.** Man tauche die reinen fettfreien polierten Messingsachen etwa $^1/_2$ Minute in eine Lösung von 10 Gramm übermangansaurem Kali, 50 Gramm Eisenvitriol und 5 Gramm Salzsäure in 1 Liter Wasser, spült sie dann gut ab und trocknet in Sägespänen. Ist die Farbe zu dunkel ausgefallen oder wünscht man eine mehr rotbraune Färbung, so taucht man die Gegenstände sofort, nachdem sie aus der erstbeschriebenen Flüssigkeit kommen, etwa eine Minute lang in eine zweite, auf 60° C. erhitzte Lösung von 10 Gramm doppeltchromsaurem, — 10 Gramm chlorsaurem — und 10 Gramm übermangansaurem Kali und 50 Gramm Kupfervitriol in 1 Liter Wasser und behandle sie, wie vorhin angegeben. Durch alleinige Anwendung der zweiten Flüssigkeit wird eine sehr schöne und festhaftende, noch hellere, dunkelgelbe oder rötlichbraune Färbung erzielt von ockergelb bis hell- und dunkelkastanienbraun. Eine lehmfarbige, gelbbraune Bronzierung erhält man, indem der frisch mattgebeizte Gegenstand ohne vorheriges Trocknen in eine Lösung von 10 Gramm Kaliumchlorat, 10 Gramm Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser gebracht und 10 Minuten darin belassen wird. Hierauf kommt der Gegenstand in die obige Lösung. Man kann die Gegenstände nachträglich noch in einem Trockenofen erhitzen, wodurch die Farbe gewinnt.

15. **Messing oder Rotguss erhält** auch in nachstehender Lösung nach Taucher **eine braunrote bis dunkelrote Färbung:**

5 Gramm Kupfervitriol,
6,7 „ übermangansaures Kali

werden in 500 Gramm kochendem Wasser gelöst, die Gegenstände eingetaucht, bis die gewünschte Farbe erschienen, dann mit Sägespänen getrocknet und gebürstet.

16. Moiré auf Messing.

Man löst $^1/_2$ Kilo Kupfervitriol in 1 Liter Wasser auf und bringt in die siedende Lösung die Gegenstände. Die Färbung wird dadurch gefördert, wenn man während des Siedens einige kleine Eisennägel in die Lösung bringt.

17. Hellbraune bis dunkelbraune uud violettrotbraune Bronzierung auf Messing nach G. Buchner.

I. In eine kochende Lösung von:

20 Gramm Kupfervitriol,
20 „ Eisenvitriol,
150 „ Wasser,
5 „ Essigsäure (1,06 spez. Gewicht)

werden die Messinggegenstände eingelegt; je nach der Dauer des Verweilens im Bade erhält man hellgelbbraune bis dunkelbraunrote und rotviolette, sehr festhaftende Farbentöne. Gelbbraune Töne erhält man mit folgender Zusammensetzung:

II. 50 Gramm Kupfervitriol,
40 „ Eisenvitriol,
400 „ Wasser.

Die Lösung wird ebenfalls kochend angewendet.

Fügt man der Lösung II. 5—10 Gramm Essigsäure zu, so werden die Töne dunkler, setzt man ca. 10 Gramm Salmiak (Chlorammonium) zu, so erhält man eine sehr schöne dunkelgrün-schwarze Färbung.

Durch verschiedene Abänderung der Mischungs-Verhältnisse mit und ohne Essigsäure und Salmiak lassen sich durch diese Methode die verschiedensten Nuancen erzielen. Diese Färbungen geben sehr schöne Resultate auf Kupferlegierungen mit 85 bis 99 % Kupfer.

18. Braunfärben von Messing.

Man verquickt Messing, d. h. versieht es mit einem dünnen Quecksilberüberzuge durch Eintauchen in eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung oder in die Seite 49 angegebene Flüssigkeit und färbt dann die Quecksilberschichte durch Bildung von Schwefelquecksilber mittelst einer sehr verdünnten Schwefelammoniumlösung.

Auf mittelst Kupfervitriollösung und Eisenkontakt verkupfertem Messing erhält man ein schönes Braun durch Behandeln

mit Schwefelammonium und nachheriges nasses Bürsten mit Messingbürsten oder Polieren mittelst Graphit, Blutstein oder gebranntem Kalk.

19. **Braune Patina** erhält man auch **auf Messing,** wenn man die Gegenstände mit einer Lösung von:

1 Teil krystallisiertem Grünspan,
1 „ Salmiak (Chlorammonium) in
250 Teilen Wasser

bestreicht und dann solange über ein Kohlenfeuer hält, bis die anfangs grüne Farbe in eine kupferfarbige übergegangen ist. Man wiederholt dann das Verfahren so oft, bis die braune Farbe erzielt ist.

20. **Nach Ebermayer färbt man Messing braunorange bis zimmetbraun** durch Kochen mit:

10 Gramm chlorsaurem Kali,
10 „ Kupfervitriol,
1000 „ Wasser.

Langbein konnte nach dieser Vorschrift nur Gelborange erhalten.

Die Angabe Langbeins kann ich bestätigen; schönes festhaftendes Hellbraun besonders auf Legierungen mit 85—99% Kupfer erhält man mit einer Lösung aus 5 Gramm Kupfervitriol, 10 Gramm Kaliumchlorat und 200 Gramm Wasser.

Eine Lösung aus:

5 Gramm Kaliumchlorat,
2,5 „ Kupfervitriol,
2,0 „ Nickelsalz in
100 „ Wasser

erzeugt rötlich kastanienbraune Farbe.

Nach Ebermayer geben:

250 Gramm Wasser,
5 „ chlorsaures Kali,
2 „ kohlensaures Nickeloxydul,
2 „ schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon

nach längerem Kochen eine braungelbe Färbung mit prächtigem roten Schiller.

Man erhält gute Resultate; das kohlensaure Nickel scheint unnötig.

Braune Färbungen nach Ebermayer:

8 Gramm Kupfervitriol,
1000 „ Wasser und
100 „ Ätznatron

geben beim Kochen eine graubraune Farbe, die man durch Hinzufügen von Caput mortuum dunkler machen kann. Nach Langbein entstehen leicht Flecken; auf vermessingtem Zink entstand ein hübsches Hellbraun.

Diese Färbungen sind ganz ähnlich denen, die man nach der Vorschrift 4 S. 133 erhält.

Mit 50 Gramm Ätznatron,
50 „ Schwefelantimon und
500 „ Wasser

erhält man beim Kochen ein helles Feigenbraun. (Nach Langbein konnte Feigenbraun nicht erhalten werden, der Ton ist mehr dunkelgrün.)

Die Färbungen gelingen besonders schön auf Messing mit 85—99% Kupfer.

400 Gramm Wasser,
20 „ chlorsaures Kali,
10 „ schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon

geben nach Ebermayer bei längerem Kochen eine braune Farbe, die aber nicht entsteht, wenn man das Blech zuerst gelb brennt.

250 Gramm Wasser,
5 „ chlorsaures Kali,
10 „ schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon

geben ein schönes Dunkelbraun.

(Nach Langbein wird auf massivem Messing gutes Dunkelbraun erhalten, nicht anwendbar aber für vermessingtes Zink.)

Beide Vorschriften geben gute Resultate.

Diese Vorschriften von Ebermayer lassen sich vielfach variieren, wodurch man die verschiedensten Nuancen erhält.

Man stellt z. B. zwei Lösungen her:

1. 200 Gramm Wasser,
10 „ chlorsaures Kali,
5 „ Nickelsulfatammonium.

2. 200 Gramm Wasser,
20 „ Eisenvitriol,
25 „ Kupfervitriol.

Setzt man zu Lösung 1:

10 cc von Lösung 2, erhält man Dunkelbraun,
20 „ „ „ „ „ „ Hellbraun,
30 „ „ „ „ „ „ Gelbbraun,
40 „ „ „ „ „ „ Hellgelbbraun.

Eine Lösung von:

200 Gramm Wasser,
10 „ chlorsaurem Kali,
5 „ Nickelammonsulfat,
2,5 „ Kupfervitriol,
1,0 „ Eisenvitriol giebt beim Ansieden eine schöne grüngelbe, festhaftende Färbung.

21. **Schwarze Färbungen auf Messing.** Der Gegenstand wird, an einem Drahte befestigt, über einer Lampe bis zum Bräunlichwerden erhitzt und dann schnell in Salpetersäure getaucht, in welcher ein wenig 12lötiges Silber (oder auch Kupfer neben Silber) aufgelöst worden war, dann schnell wieder herausgenommen. Man trocknet hierauf und erhitzt, bis der Überzug tief schwarz geworden ist. Schliesslich reibt man den Gegenstand mit einem Leinöl-Lappen ab.

Man kann auch nur Salpetersäure, sogar rauchende rote Salpetersäure anwenden. Man hält den Gegenstand mit einer eisernen Zange, streicht ihn mit Hilfe eines Röllchens Filtrierpapier mit der Säure an und erhitzt ihn dann (z. B. über der Weingeistlampe), bis der Überzug ganz schwarz erscheint, bläst das lockere Pulver ab und bürstet mit der Wachsbürste.

Bessere Resultate erhält man bei Verwendung der sog. Schwarzbrennsäure oder Messingschwärze durch Hitze; man löst zu diesem Zwecke:

50 Teile salpetersaures Kupfer in
50 Teilen Wasser,

Handhabung dieser Lösung wie oben beschrieben.

An Stelle des fertigen salpetersauren Kupfers kann man auch Kupferdrehspäne in Salpetersäure, bis dieselbe nichts mehr auflöst, nach und nach eintragen. In diese Flüssigkeit werden dann die handwarmen Gegenstände getaucht und mit Kohlenfeuer abgebrannt. Beim ersten Male erhält man meist einen grünlichen

Ton. Man reibt mit einem Läppchen ab und wiederholt den Prozess des Eintauchens und Abbrennens so oft, bis die gewünschte tiefe Schwärze eingetreten ist. (Siehe auch Seite 118.)

An Stelle der bisher angewandten konzentrierten wässrigen Kupfernitratlösung, die einen Zusatz von Silbernitrat erfährt, benutzt Bollert eine weingeistige Kupfernitratlösung. 500 Gramm salpetersaures Kupfer, 150 Gramm Alkohol von 90%. Die Lösung des Salzes nimmt ziemlich lange Zeit in Anspruch. Es empfiehlt sich daher, das Salz über schwachem Feuer zu schmelzen, dann den Alkohol hinzuzufügen und abzukühlen. Die zu beizenden Metallstücke kommen kalt in die Beize. Bei heissen Gegenständen vermindert sich durch die Verdampfung der Alkoholgehalt, während bei wiederholtem Eintauchen solcher Gegenstände der bereits erhaltene Überzug stellenweise abspringt, wodurch die Ungleichmässigkeit der Färbung in stärkerem Masse hervortritt. Diese Beize ist der älteren Beize ohne Alkohol entschieden vorzuziehen. Die Färbung ist dunkler und gleichmässiger. Dieselbe ist brauchbar für Kupfer, Messing, alle Kupferzinnlegierungen, Neusilber, Arsenkupfer, Arsen, Aluminium-Silizium- und Phosphorbronze. Aluminium und Nickel werden fast gar nicht geschwärzt. Die Färbung wird bei Zink nicht gut. Auch konnten nur grosse Gussstücke, wegen der bei stärkerer Hitze bei kleineren Stücken eintretenden Weichheit, so behandelt werden.

Nach Elsner erzeugt man, wie folgt, eine schwarze Bronze auf Messing:

Man löst reines Silber oder Wismut oder auch kupferhaltiges Silber oder Kupfer allein in Salpetersäure auf, trägt diese Lösung, mit Säure im Überschuss sehr verdünnt, auf das erwärmte Messingblech und setzt das Erwärmen solange fort, bis die Metalllösung eingetrocknet ist, worauf man die Oberfläche reibt und bürstet und endlich in eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas bringt, wonach die Oberfläche in einer Stunde tiefschwarz wird. Durch Streckwalzen gezogen, erhält die Oberfläche einen tiefen Glanz, ohne abzublättern; geschieht dies, so hat das seinen Grund in der zu starken Konzentration der Metalllösungen.

In der Kälte (sog. kalte Messingschwärze) färbt man Messinggegenstände tief dunkelblauschwarz mit einer Lösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Ammoniak; diese erzeugt auf Messing und anderen zinkhaltigen Kupferlegierungen, deren Oberflächen frei von Oxyden beider Metalle sind, eine sehr schöne

gleichförmige tiefblauschwarze Färbung, welche luftbeständig und nicht empfindlich gegen Beschädigungen ist, so dass dieselbe eines Lacküberzuges nicht bedarf. Die Färbung besteht aus Kupferoxyd.

Man stellt die Beize dar, indem man zu 680 Gramm stärkstem Ammoniak (0,91 spez. Gewicht) etwa 100 Gramm basisch kohlensaures Kupferoxyd (Cupr. carbonic. des Handels) fügt und durch öfteres Schütteln Lösung bewirkt. (Es muss dabei selbst nach 24stündigem Stehen ungelöstes basisches kohlensaures Kupferoxyd bleiben, andernfalls man noch basisch kohlensaures Kupfer zugeben muss; die gesättigte Lösung besteht aus kohlensaurem Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak.) Der so erhaltenen Lösung giebt man 250 Gramm Wasser zu, und ist dann die Lösung zum Gebrauche fertig; dieselbe erzeugt jedoch meist nach einigen Tagen eine schönere, dunklere Färbung als im Anfange.

Man taucht die rein gefeilten oder gedrehten Gegenstände ohne besondere Vorbereitung hinein und lässt sie in der Flüssigkeit liegen, bis sie die gewünschte Farbe zeigen. Man hat nur darauf zu achten, dass nicht etwa Lötwasserflecken oder grobe Fingergriffe darauf sind. Fett verhindert zwar nicht die Färbung, verzögert dieselbe aber und macht die Beize schneller unbrauchbar. Gewalztes Blech und Draht, sowie gezogene Röhren, kurz Flächen, denen durch mechanischen Druck Oxydschichten imprägniert sind, erhalten in der Regel kein gleichmässiges Ansehen, und es genügt auch meist nicht die blosse Entfernung der äussersten Oberfläche durch Abschleifen mit Schmirgelleinen, da die mit Oxydteilchen imprägnierte Schicht eine Dicke bis zu mehreren Zehntelmillimetern zu haben scheint.

Bei polierten Blechen, die vor dem Durchgange durch die Feinwalzen gebeizt werden, dürfte der Grund für die veränderte Beschaffenheit der Oberfläche auch in der Zinkarmut derselben, bezw. der Verschiedenheit des Zinkgehaltes an verschiedenen Punkten der Oberfläche zu suchen sein; denn der Zinkgehalt der Legierung ist Bedingung für Bildung des dunklen Überzuges, weshalb z. B. Kupfer oder Rotguss (Kupfer-Zinn), sowie Stellen, an welchen sich Zinnlot befindet, keinen Überzug erhalten.

Für eine gute Wirkung der Beize ist eine gesättigte Lösung erforderlich; der Umstand, dass die Beize nach einigem Gebrauch bessere Wirkung erzielt, lässt darauf schliessen, dass das Vorhandensein von etwas Zink in der ammoniakalischen Lösung die

Wirkung verbessert. Dies ist aber wohl nur solange der Fall, als die Beize imstande ist, einen gleichförmigen Austausch des Zinks der zu färbenden Metalloberfläche gegen die dunkelgefärbte Schicht zu vermitteln. Ist viel Zink aufgelöst, so wird zwar auch noch eine tiefschwarze Schicht auf dem Metall gebildet; dieselbe vereinigt sich aber nicht innig mit der Metallfläche, sondern springt stellenweise, und zwar besonders an den Kanten ab. Man kann nach längerem Gebrauche die Beize wieder verbessern durch Zusatz von $^1/_4$ Teil frischer unverdünnter Beize, nachdem man den schlammigen Bodensatz, der sich nach längerer Zeit in der Flüssigkeit bildet, abfiltriert hat. Man bewahrt die Beize am besten an einem kühlen Orte in einem hohen Glasgefässe mit abgeschliffenem Rande auf, welches man mit einer Glasplatte dicht abschliesst, sofern die zu beizenden Gegenstände nicht eine andere Gefässform notwendig machen.

Nach Langbein löst man frisch gefälltes, kohlensaures Kupfer in starkem Salmiakgeist, bis ein Überschuss von kohlensaurem Kupfer ungelöst bleibt. Man verdünnt dann mit dem vierten Teile des Volumens mit Wasser, setzt pro Liter 2 bis 3 Gramm Graphit zu und erwärmt auf 35 bis 40° C. Man taucht einige Minuten, bis eben genügend schwarz, in diese Lösung, spült mit Wasser ab, taucht in heisses Wasser und trocknet mit Sägespänen.

Die Lösung wird durch Ausscheidung von schwarzem Kupferoxyd bald unbrauchbar, weshalb man gut thut, nicht mehr herzustellen, als man eben nötig hat.

Die Gegenstände behalten ihren Glanz.

Anmerkung. Über diese „Messingschwärze“ (Blauschwarzbeize auf kaltem Wege) teilt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde (X. Jahrg. Mai 1890) das Werkstattslaboratorium der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin folgendes mit:

Die besten Resultate erhält man mit einer Beize, welche wie folgt hergestellt wird:

100 Gramm Kupferkarbonat (basisch kohlensaures Kupferoxyd) werden unter öfterem Schütteln in 750 Gramm Salmiakgeist aufgelöst und dann noch 150 Gramm destilliertes Wasser zugefügt.

Die Beize ist an einem kühlen Ort aufzubewahren in wohlverschlossenen Flaschen oder in weiten Glasgefässen, deren abgeschliffenen und eingefetteten Rand eine Glasplatte bedeckt. Eine schwach gewordene Beize kann durch Zusatz von etwas Salmiakgeist wieder aufgefrischt werden.

Die gut entfetteten Gegenstände werden an einem Messingdrahte 2—3 Minuten in die Flüssigkeit untergetaucht und hin- und herbewegt, dann in reinem Wasser abgespült und in Sägespänen getrocknet.

Zum Färben von kleineren Gegenständen wird diese Beize mit Vorteil auch warm angewandt.

Wirklich gute Erfolge sind auf Messing (Blech und Guss) und auf Tombak, also auf Kupfer-Zinklegierungen erzielt. Für Bronzen (Kupfer-Zinnlegierung), Neusilber etc. ist diese Beize nicht verwendbar.

Grauschwarz wird Messing in einer kochenden Lösung von chlorsaurem Kali und salpetersaurem Ammoniak. Auch in eine Eisenchloridlösung getaucht, wird Messing grauschwarz gefärbt.

Schwarze Färbung auf Messing erhält man auch durch nachstehende Lösung:

120 Gramm Salzsäure,
10 „ Eisenvitriol,
10 „ arsenige Säure.

Für kleinere, feinere Messinggegenstände eignet sich zum Schwarzfärben auch eine Lösung von:

1 Teil Platinchlorid in
10 Teilen Wasser,

oder nach einer französischen Angabe eine Lösung von:

1 Teil Zinnchlorür,
1 „ Chlorgold,
10 Teilen Wasser.

Nach einer anderen Vorschrift benutzt man eine verdünnte Lösung von:

1 Teil neutralen, salpetersauren Zinnoxyds,
2 Teilen Goldchlorid.

Das neutrale salpetersaure Zinnoxyd erhält man durch Fällen von Zinnchloridlösung mit Ammoniak und Lösen des ausgewaschenen Oxyds in kalter Salpetersäure.

22. **Stahlgrau** färbt man Messing mit nachstehender Arsenikbeize.

Dieselbe verleiht den bearbeiteten Kupferlegierungen (Messing besonders) eine schöne, dunkelstahlgraue Färbung, welcher man durch Lacküberzug eine beliebige Nuance geben kann. Die in England und Amerika gefertigten geodätischen Instrumente sind fast ausnahmslos mit dieser Beize dunkel gefärbt, und auch deutsche Werkstätten wenden dieselbe in grossem

Massstabe an, da sie bezüglich der Schönheit des Ansehens, der Leichtigkeit der Handhabung und Zweckmässigkeit für Instrumente, welche mitunter auch im Sonnenschein gebraucht werden, vor allen anderen Ausstattungsarten grosse Vorzüge hat.

1200 Gramm Salzsäure,
165 „ Salpetersäure,
42,5 „ arsenige Säure und
42,5 „ Eisenspäne.

Man mischt die Säuren zusammen, löst die arsenige Säure darin auf und setzt dann schliesslich (unter einem Abzug) die Eisenspäne nach und nach zu, welche unter Bildung von Eisensalzen die Säuren neutralisieren.

Die Gegenstände müssen vor dem Eintauchen gut gereinigt und dann nicht wieder mit den Fingern angefasst werden.

Rohre werden am schönsten, wenn man sie auf der Drehbank mit Schmirgelpapier nachpoliert, dann in die Beize bringt, in welcher die Gegenstände bleiben, bis die gewünschte Farbe erzielt ist, was in ca. fünf Minuten erfolgt.

Eine andere Vorschrift ist:

500 Gramm rohe Salzsäure,
500 „ Wasser,
150 „ Eisenhammerschlag,
150 „ Schwefelantimon.

Desgleichen erhält man ausgezeichnete Resultate nach folgender Lösung:

2 Kilo rohe Salzsäure,
400 Gramm Eisenhammerschlag,
100 „ arsenige Säure,
480 „ Liquor Stibii chlorati.

Nach dem Lösen in der Wärme wird absetzen gelassen und die klare abgezogene Flüssigkeit mit roher Salzsäure auf das Gewicht von 2 Kilo gebracht.

Über diese schwarzen und grauen Arsenbeizen teilt die Physikal. techn. Reichsanstalt folgendes mit:

1. Eine bewährte Vorschrift für eine schwarz-graue Beize ist folgende: 1000 Gramm rohe Salzsäure, 60 Gramm arsenige Säure feinstes Pulver, 30 Gramm Antimonchlorid, 150 Gramm Hammerschlag (Eisenhammerschlag) feinst gepulvert. Man fügt alle Bestandteile zur Salzsäure, erwärmt das Gemisch auf 70—80° C. während einer Stunde, wobei öfters umgerührt

wird, damit die arsenige Säure gut in Lösung geht. Nach dem Erkalten ist die Beize zum Gebrauche fertig. Wird die Beize nicht gleich gebraucht, so kann die Erwärmung der Salzsäure auch fortfallen. Das Gemisch bleibt dann unter öfterem Durchschütteln 24—36 Stunden stehen. Für den Gebrauch genügt in den meisten Fällen ein zweimaliges Eintauchen (je höchstens 15 Sekunden) des fettfreien Gegenstandes. Derselbe muss vor dem zweiten Eintauchen mit Wasser gespült und mit weicher Leinwand abgetrocknet werden. Jeder auf der Metallfläche befindliche Wassertropfen erzeugt einen Flecken. Sprenger empfiehlt nach erfolgter Färbung die Gegenstände zuerst in schwacher Sodalösung, dann in viel Wasser abzuspülen und darauf in Sägespänen zu trocknen. Der gleiche Effekt wird auch ohne Sodalösung erreicht.

Die Beize ist verwendbar zur Färbung ganzer Instrumente. Die grauschwarze Färbung tritt bei allen nachstehenden Metallen und Legierungen ohne wesentliche Unterschiede auf: Silber, Kupfer, Kupfer-Zink, Kupfer-Zinnlegierungen (Messing, Bronze, Rotguss gegossen und gewalzt), ferner Neusilber, Arsenkupfer, Arsenbronze, Phosphorbronze und Lötzinn. Schlecht anwendbar ist die Beize für Aluminium- und Siliziumbronze, gar nicht wirksam bei Nickel, Aluminium und Zink. Eine Lackierung ist nicht unbedingt nötig; es richtet sich das nach der Verwendung des Instrumentes. Die angebliche englische Vorschrift, bestens empfohlen und zusammengesetzt aus: 2 Liter Salzsäure, 250 Gramm Salpetersäure, 85 Gramm arseniger Säure, 85 Gramm Eisenfeilspänen, gab nur einen schwarzbraunen nicht haftenden Niederschlag; auch nach längerem Stehen war das Resultat kein anderes, im Übrigen ist auch die Darstellung durch die sich entwickelnden Dämpfe sehr lästig.

2. Hellgraue Beize (Stahlgrau). Man löst 83 Gramm Eisenvitriol, 83 Gramm gepulverte arsenige Säure in 1000 Gramm roher Salzsäure. Herstellungsweise wie bei 1. Die Verwendungsart ist wie bei 1 sowohl für die dort angegebenen Metalle, als auch in der Art und Weise der Anwendung, nur muss das Eintauchen unter Umständen öfters wiederholt werden, der Gegenstand muss auch hierbei vor jedem neuen Eintauchen abgespült und gut abgetrocknet werden.

Zum Stahlgraufärben wird ferner eine mit arseniger Säure versetzte Salzsäure empfohlen; dieselbe soll in einem Bleigefässe sich befinden und die eingetauchten Waren mit dem Blei

des Behälters in Berührung kommen, bezw. mit einem Bleistreifen umwickelt sein.

Auch durch Eintauchen in Chlorantimonlösung erhält man eine graue Farbe mit einem Stich ins Bläuliche, während nach Langbein eine heisse Chlorarsenlösung eine rein stahlgraue Farbe liefert.

Wenn man

400 Gramm Wasser,
25 „ Schwefelantimon,
60 „ calcinierte Soda

kocht und heiss filtriert, so fällt aus dieser Lösung Antimonoxysulfür (Kermes) aus. Von diesem nimmt man 5 Gramm und erwärmt mit

5 Gramm Weinstein,
400 „ Wasser,
10 „ unterschwefligsaurem Natron,

hiermit erhält man ein schönes Stahlgrau.

Schöne Graufärbungen auf Messing erhält man nach Vanino mit folgender Lösung: 20 Gramm Brechweinstein löst man in möglichst wenig Wasser und setzt dann das gleiche Volumen Salzsäure 1,124 sp. Gew. zu. Die in diese Lösung getauchten Gegenstände erhalten sofort eine dunkelstahlgraue Färbung.

23. Violette Färbung auf Messing.

Erhitzt man blank poliertes Messing ganz gleichförmig so stark, dass man es eben noch, ohne sich zu verbrennen, in der Hand halten kann, und überstreicht es in diesem erhitzten Zustande schnell und möglichst gleichmässig mit einem in gelöstes Antimonchlorür eingetauchten und schwach ausgedrückten Baumwollenbäuschchen, so erhält man eine überaus schöne violette Färbung.

24. Grünlichgraue Farbe auf Messing.

Bestreicht man Messingblech nach dem Blankputzen einigemale mit einer sehr verdünnten Lösung von Kupferchlorid oder Kupferchloridammonium, so erscheint es mattiert und grünlichgrau bronziert.

Nach G. Buchner erhält man auf Messing eine schöne, grüngraue Mattierung und Färbung durch eine Lösung aus:

20 Gramm Chlorcalcium,
70 „ salpetersaurem Kupfer,
60 „ Wasser.

Man taucht ein, bis die gewünschte Färbung entstanden, spült dann ab und trocknet zwischen Sägespänen.

Ähnliche Färbungen erhält man auch mit einer Lösung von:

10 Teilen gesättigter Grünspanlösung,
10 „ gesättigtem Bromwasser,
1 Teil Essigsäure (1,04 spez. Gewicht),
2 Teilen Salmiak (Chlorammonium).

Nach Ebermayer geben

8 Gramm Kupfervitriol,
2 „ krystallisierter Salmiak,
100 „ Wasser

durch Ansieden eine grünliche Farbe.

Nach Langbein ist die Farbe olivengrün und für manche Zwecke brauchbar. Die Färbung gelingt aber nur auf massivem Messing, nicht auf vermessingtem Zink.

25. **Dunkelgrün** wird Messing auch nach dem in Japan gebräuchlichen, S. 108 angegebenen Verfahren, indem man das Messing in einer aus Kupfervitriol, Alaun und Grünspan bestehenden Lösung, welche einige Zeit zum Sieden erhitzt wird, verweilen lässt.

26. **Grüne Überzüge (Patina) auf Messing.**

Messinggegenstände können selbstredend mit denselben Lösungen wie Kupfer behandelt werden, wenn sie vorher schwach verkupfert werden.

Direkt kann man jedoch Messing grün bronzieren nach folgenden Vorschriften:

1. 8 Teile Kupferabschnitte,
16 „ reine Salpetersäure von 1,25 spez. Gewicht

bringt man in einem irdenen oder gläsernen Gefäss zusammen und überlässt es der Ruhe, bis alles Kupfer gelöst ist. Dann fügt man zu:

160 Teile Essig,
3 „ Chlorammonium und
6 „ Salmiakgeist

und lässt die Mischung einige Tage offen (nur lose bedeckt) an einem warmen Orte stehen.

Mit der dünnen, klaren Flüssigkeit streicht man die Messinggegenstände an und lässt in der Wärme trocknen. Dann trägt man eine dünne Schicht Leinöl auf und lässt wieder trocknen.

2. 15 Teile Grünspan (basisch essigsaures Kupfer),
25 „ Essig,
5 „ Salmiakgeist,
800 „ Wasser

werden zusammen zum Kochen erhitzt und noch einige Zeit kochen gelassen.

In dieser Flüssigkeit werden die vorher gut mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure gereinigten Sachen eingetaucht, trocknen gelassen und leicht abgebürstet.

27. **Bronzierung nebst grüner Patina auf Messing.**

Man löst

25 Gramm salpetersaures Kupfer in
25 „ Wasser,

setzt dann Salmiakgeist (spez. Gew. 0,96) dazu, bis der zuerst sich bildende, hellblaue Niederschlag von Kupferhydroxyd sich eben zu einer durchsichtigen, lasurblauen Flüssigkeit löst (es werden ca. 100 Gramm Salmiakgeist nötig sein) und setzt zur Lösung:

100 Gramm 6 % Essig,
25 „ Salmiak (Chlorammonium).

In diese Flüssigkeit taucht man die Messinggegenstände oder betupft sie mit einem in die Flüssigkeit getauchten Schwamm, lässt auftrocknen und wiederholt die Operation, bis die gewünschte Farbe erhalten und die Patina gebildet ist. Eine schöne der antiken Patina ähnliche grüne Patina erhält man auf Messing, besonders auf galvanischen Messingüberzügen, wenn man die Gegenstände in verdünnten Essig taucht und dann in einen Raum stellt, in dem sich viel Kohlensäure entwickelt. Dieses Eintauchen etc. wird öfters wiederholt, worauf nach einiger Zeit eine festhaftende Patinaschichte entsteht.

28. **Grüne Patina mit dunklem Grund auf Messing** erhält man nach G. Buchner, wenn man eine Lösung von

20 Gramm salpetersaurem Kupfer,
20 „ Chlorzink,
60 „ Wasser

aufträgt und eintrocknen lässt. An Stelle des Chlorzinks kann man auch Chlorcalcium verwenden. Das Eintrocknen geht etwas langsam, aber man erhält eine sehr schöne und lebhafte grüne, festhaftende reichliche Patina.

29. **Lüsterfarben** auf Messing lassen sich in folgendem Bade darstellen.

Man löst in 1 Liter Wasser 130 Gramm unterschwefligsaures Natron, in einem zweiten 35 Gramm krystallisierten Bleizucker und vermischt beide Lösungen. Die entfetteten gelbgebrannten Messinggegenstände werden unter beständigem Bewegen in das auf 80° C. erhitzte Gemisch eingetaucht, wobei sich zunächst eine goldgelbe Färbung zeigt, die bald in Violett und Blau, nach weiterer Einwirkung des Bades in ein dunkles Grün übergeht. Die Wirkung beruht darauf, dass sich eine Lösung von unterschwefligsaurem Bleioxyd im überschüssigen, unterschwefligsauren Natron bildet, die sich langsam zersetzt und Schwefelblei abscheidet, welches sich auf die Messingobjekte niederschlägt und je nach der Stärke des abgesetzten Schwefelbleies die verschiedenen Lüsterfarben hervorruft.

Ähnliche Lüsterfarben werden erhalten, wenn man 60 Gramm Weinsteinpulver in 1 Liter Wasser und 30 Gramm Chlorzinn in $^1/_4$ Liter Wasser löst, beide Lösungen vermischt, erhitzt und die klare Lösung zu einer solchen von 180 Gramm unterschwefligsaurem Natron in $^1/_2$ Liter Wasser giesst. Das Gemisch wird auf 80° C. erhitzt, und die gelbgebrannten Messinggegenstände werden in dasselbe eingetaucht.

Nach C. Puscher verfährt man zur Erzeugung von Lüsterfarben auf nachstehende Weise.

Um die zur Färbung dienende Salzlösung zu bereiten, löst man 45 Gramm unterschwefligsaures Natron in $^1/_2$ Liter Wasser und giesst in diese Lösung eine Lösung von 15 Gramm Bleizucker in $^1/_4$ Liter Wasser. Die klare Mischung besitzt, bis nahe zum Sieden erhitzt, die Eigenschaft, sich langsam zu zersetzen und Schwefelblei in braunen Flocken abzuscheiden. Ist nun zugleich ein Metall zugegen, so schlägt sich auf diesem ein Teil des Schwefelbleies in der Dichtigkeit des Bleiglanzes nieder und erzeugt so, je nach der Dicke des abgesetzten Schwefelbleies, die Lüsterfarben. Um eine ganz gleichmässige Färbung hervorzubringen, müssen die zu färbenden Gegenstände möglichst gleichmässig erwärmt werden, und dies ist dadurch zu erreichen, dass man das Gefäss mit der Salzlösung in eine Polsterung von Haaren, ganz ähnlich der norwegischen, sog. automatischen Küche einsetzt.

Eisen nimmt nur die stahlblaue, Zink nur eine bronzeartige Farbe an. Messing wird zuerst goldgelb bis kupfer-

rot, dann carmoisinrot, hierauf dunkelblau, dann hellblau bis bläulich weiss, zuletzt rötlich weiss. Blei und Zinn verhalten sich indifferent. Man erhält sehr gute Resultate, besonders auf kleineren Metallteilen, aus poliertem Messing, vermessingtem Eisen und Eisen.

Wird statt des Bleizuckers ein gleiches Gewicht von Kupfervitriol zugefügt, so bedeckt sich Messing und Rauschgold mit einem besonders schönen Rot, dem ein Grün nachfolgt, das schliesslich einem schönen Braun Platz macht. Diese Färbungen stehen denen, die man mit Bleizucker erhält, nach.

Eine weitere Methode ist folgende:

Man löst 30 Gramm Weinstein in 1 Liter heissem Wasser, setzt 15 Gramm Zinnsalz zu, erhitzt zum Kochen und lässt den geringen entstandenen Niederschlag absetzen. Diese klare Lösung schüttet man langsam unter stetem Umrühren zu einer Lösung von 90 Gramm unterschwefligsaurem Natron in 500 Gramm Wasser, erhitzt wieder zum Kochen, wobei sich durch die Einwirkung der Weinsäure auf das unterschwefligsaure Natron Schwefel ausscheidet. Die nach der Ausscheidung nun klare Flüssigkeit erteilt Messing je nach der Dauer der Einwirkung die verschiedensten Lüsterfarben. Zuerst erscheint eine tief goldgelbe Farbe, dann alle Farben von Kupfer bis Carmoisinrot, dann Blau, dann Braun mit Irisfarben, zuletzt Hellbraun. Die Färbungen rühren von dünnen Schichten sich ablagernden Schwefelzinns her.

30. **Messinggegenstände mit Antimonfarben (Lüsterfarben)** zu überziehen, nach C. Puscher.

Man löst 15 Gramm Brechweinstein, 15 Gramm gepulverten Weinstein in $^1/_2$ Liter heissem Wasser auf, fügt dazu noch 50 Gramm Salzsäure und 50 Gramm gepulvertes Antimon. In dieser zum Kochen erhitzten Mischung überziehen sich die eingetauchten Gegenstände mit Lüsterfarben, und zwar erscheint zuerst eine Goldfarbe, auf welche dann ein Kupferrot folgt. Bei längerem Verweilen der Gegenstände in der Flüssigkeit geht die Farbe in Violett über, welchem schliesslich ein Blaugrau folgt. Die Farben sind beständig und verändern sich an der Luft nicht.

Die bei Kupfer S. 128 angegebene Zusammensetzung zur Erzeugung von Lüsterfarben giebt auf Messing nachstehende Färbungen:

Goldgelb, Zitronengelb, Orange, Terracotta, Olivengrün. Einige dieser Farben sind wenig haltbar, sie müssen deshalb durch einen Lack- oder Paraffinüberzug geschützt werden; es ist ferner erforderlich, dass die Gegenstände fleissig bewegt werden, damit alle Teile derselben die gleiche Farbe annehmen. Das Bad zersetzt sich schnell, man sollte daher nur soviel zusammenmischen, als in 2—3 Stunden verbraucht werden kann.

Eine Lösung von

250 Gramm Wasser,
5 „ Auripigment (Schwefelarsen),
10 „ Soda

giebt zuerst schön rote, dann blaue, zuletzt weisse Färbung auf Messing.

Werden nach Ebermayer die Gegenstände aus Messing in eine kochende Lösung von

400 Gramm Wasser,
29 „ Kupfervitriol,
20 „ unterschwefligsaurem Natron,
10 „ Weinstein

getaucht, so erfolgen verschiedene Farben, zuerst Rosa, dann Blau, zuletzt Schwarz.

Irisierende Farben erhält man auch auf Messing, wenn man dasselbe in eine mindestens 12° C. warme Lösung von

3 Gramm weinsaurem Kupfer,
5 „ Ätznatron,
48 „ Wasser

taucht. Anfangs erscheint ein sehr schönes Dunkelgelb, welches sehr zweckmässige Verwendung finden kann, z. B. für Messingröhren.

Besonders schön irisierende Farben entstehen, wenn man die Messingoberfläche vor dem Eintauchen mit etwas Zinkpulver bestreut. Diese Färbungen gelingen besonders schön auch auf vermessingtem Eisen und Zink.

31. Goldlüsterfarbe und grüne Lüsterfarbe auf Messing.

Man löst nach C. Puscher:

50 Gramm Ätzkali,
40 „ Milchzucker in
1 Liter Wasser,

kocht die Flüssigkeit 15 Minuten lang, entfernt die dunkelgelbe Flüssigkeit vom Feuer und fügt unter beständigem Umrühren 80 Gramm einer kaltgesättigten Lösung von Kupfervitriol zu.

Nachdem sich das ausgeschiedene Kupferoxydul zu Boden gesetzt hat und die Flüssigkeit auf 75° C. abgekühlt ist, stellt man die in einem Holzsiebe befindlichen Gegenstände, welche völlig metallische Oberflächen haben müssen, in die Flüssigkeit. Nach etwa 2 Minuten zeigen die Gegenstände Goldlüster; bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit entsteht gelber, dann blaugrüner Lüster und nach noch weiterem Verbleiben in der Flüssigkeit treten Regenbogenfarben auf. Die Gegenstände werden dann mit Wasser gut gespült und mit Sägespänen abgetrocknet. Wir bemerken, dass zur Erzielung gleichmässiger Farben die Flüssigkeit auf einer Temperatur von 60—75° C. gehalten werden muss. Wenn das Kupferbad in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt wird, so kann es öfters benutzt werden. Nach dem Ausnutzen kann man das Bad durch Zusatz von 10 Gramm Ätznatron, der verdampften Menge Wasser, Erhitzen zum Sieden und Hinzufügen von 25 Gramm Kupfervitriollösung wieder auffrischen. Wenn man statt Milchzucker Glycerin, Natronweinstein etc. anwendet, so erhält man weniger gleichmässige Resultate. Auf vorstehende Art werden aus Frankreich kommende, aus hellem, billigen Messing hergestellte Guss- und Blechwaren schön gefärbt.

Hübsche Färbungen auf Messing, Bronzepulvern, unechten Goldborten (Messing) erzielt man mit einer sehr verdünnten, weingeistigen Platinchloridlösung. (Auf 1 Liter Weingeist ca. 1—2 Gramm Platinchlorid.) Goldborten erhalten dadurch altes Aussehen.

B. Bronzepulver und **Blattmetall.**

Bei dem Schlagen des Blattmetalles, des Flittergoldes und bei dem Beschneiden der geschlagenen Blätter zu regulären Quadraten sammeln sich grosse Mengen dünner leichter Metallblättchen, Schabine genannt, welche vorzüglich zur Anfertigung der sog. „Bronzefarben“ oder „Bronzepulver“ verwendet werden, indem dieselben durch Reiben auf dem Steine oder durch Mahlen in eigenen Mühlen unter Zusatz von etwas Öl, das nach dem Mahlen wieder ausgezogen wird, und schliesslich durch Sieben sofort verwendbare Bronzefarben geben. Ausser auf solch mechanischem Wege werden Bronzefarben auch auf chemischem Wege hergestellt, indem man die verschiedensten Metallverbindungen teils auf trockenem Wege, z. B. mittelst Wasserstoff, oder auf nassem Wege, z. B. mittelst Zink reduziert, wodurch die verschiedenen Metalle, z. B. Zinn, Kupfer u. s. w., in Form eines äusserst feinen Pulvers erhalten werden.

Die meist gebräuchlichen Bronzepulver, welche bei der chemischen Metallfärbung in Betracht kommen, bestehen aus dem schon oben angeführten Blattmetall, einer Kupferzinklegierung, sowie aus einem pulverförmigen Kupfermetall.

Obwohl man schon durch Änderung in der Zusammensetzung der Legierung verschiedene Farben erhält, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, so müssen doch zur Färbung auch andere Metalle zu Hülfe genommen werden.

	Kupfer	Zink	Eisen
Reichsgelb	82,33	16,69	0,16
Lichtgrün	84,32	15,02	0,63
Citron	84,50	15,30	0,07
Rotkupfer	99,90	—	—
Orange	98,93	0,73	—
Bleichgelb	90,—	9,60	—
Carmoisin	98,22	0,50	0,3
Engl. Komposition	96,46	2,39	0,56

Die Färbung geschieht entweder auf chemischem Wege durch chemisch wirkende Agentien oder durch Einwirkung der Wärme (Anlauffarben) oder auf mechanischem Wege durch Überziehen mit Farbstoffen.

Die erste und am meisten angewandte Färbungsmethode der Bronzen aus Kupfer und Kupferlegierungen besteht in der Erzeugung von Oxydationen, sog. Anlauffarben durch Temperaturerhöhung. Ausserdem werden dieselben in verschiedener Weise oberflächlich in Schwefelkupfer überführt, z. B. durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser etc., und dann erhitzt, oder sie werden gefärbt, indem man sie den Dämpfen von Zink oder Cadmium aussetzt.

Das zum Färben der Bronzepulver gebräuchlichste Verfahren ist, dass man das aus Kupfer oder Kupferzink bestehende Bronzepulver unter beständigem Rühren in flachen, eisernen Pfannen erhitzt, bis durch die Oxydation des Kupfers oder der Kupferzinklegierung der gewünschte Farbenton erreicht ist. Meistens wird bei diesem Erhitzen den Bronzepulvern eine kleine Menge Fett, Wachs, Paraffin oder auch ein schwefelhaltiges Öl zugesetzt.

Durch Erwärmen kann man sowohl vielfarbige als auch einfarbige Blattmetalle erzeugen. Zum kontinuierlichen Betriebe haben sich Köhler & Co. in Fürth folgenden Apparat patentieren

lassen (D. R.-P. No. 48355 vom 14. Oktober 1888). Derselbe besteht aus zwei gleich grossen, um eine wagerechte Achse drehbaren Rädern, welche mit einem gemeinsamen Blechmantel umgeben sind. Im Innern dieser so gebildeten Trommel, senkrecht auf der aus einem Gasrohr bestehenden Achse sind mehrere Bunsenbrenner in solchen Abständen angebracht, dass das über den Flammen befindliche Metallblech einer ungleichmässigen Erhitzung ausgesetzt ist. Durch langsame Drehung des Apparates kommt das auf der Trommel befindliche Blattgold mit den verschieden heissen Stellen des Mantels in Berührung, wodurch die bekannten schönen Anlauffarben entstehen.

Da die Adhäsion der dünnen Metallblättchen an der erwärmten Unterlage eine grosse ist, so gleiten dieselben bei einer Weiterdrehung des Rades nicht von selbst von dem Mantel. Es wird daher durch folgende sinnreiche Einrichtung ein selbstthätiges Abheben der gefärbten Blätter bewerkstelligt. Ausserhalb der Trommel, parallel mit der Achse der Räder, ist ein Gasrohr angebracht, welches oben einen Schlitz besitzt, dessen Länge der Breite der Trommel entspricht. Die aus diesem Schlitze brennende Gasflamme erzeugt einen nach oben gerichteten Luftstrom, welcher durch ein Führungsblech tangential so gegen die Trommel geleitet wird, dass die leichten Goldblättchen von der Unterlage abgehoben werden. Die abgehobenen Blättchen sinken durch die polierte Führungsrinne in einen untergestellten Kasten. Die Rinne ist mit einem Schutzbleche versehen, damit keine andere Luftströmung die Blättchen verwehen kann.

Am schwierigsten ist die Herstellung einfarbiger Blattmetalle, und erst in neuerer Zeit ist es Dr. Rosenthal in Fürth gelungen, eine Methode auszuarbeiten, Blattkupfer oder unechtes Blattgold mit verschiedenen einfarbigen Anlauffarben zu versehen (D. R.-P. No. 65740 vom 22. März 1892). Die Metallblätter werden einzeln mit einer besonders präparirten Zwischenlage auf einander geschichtet und in einer Wärmevorrichtung längere Zeit einer bestimmten Temperatur ausgesetzt. Je nach der Höhe der Temperatur, der Dauer der Einwirkung und der Art der Zwischenlagen entstehen die verschiedenen Farben. Da die Herstellung dieser Farben eine an allen Stellen ganz gleiche Erwärmung der Metallblättchen erfordert, so ist es schwierig, selbst nach diesem verbesserten Verfahren grosse Blätter gleichmässig zu färben. Durch die genauen Untersuchungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin hat man die genauen Bedingungen kennen

gelernt, unter welchen sich diese Farben hervorbringen lassen. Die durchscheinende Oxydhaut, welche sich unter der Einwirkung der Wärme bildet, bringt bei ihrer fortschreitenden Verstärkung die bekannten Farben dünner Blättchen in einer bestimmten Reihenfolge hervor, welche eine nach der Wellenlänge des Lichtes bestimmte Wiederkehr der Farbenskala zeigt. Man unterscheidet fünf Reihen. In der ersten Reihenfolge sind die Farben blassgelb, hellgelb, dunkelgelb, violett, blau, hellblau, seegrün. In den anderen Reihen wiederholen sich ungefähr dieselben Farben, nur sind dieselben näher an einander gerückt. (s. Seite 83 u. f.)

Nach einer Methode werden die Bronzepulver in einer verschlossenen Flasche mit Schwefelwasserstoffwasser (mehr oder weniger je nach der Intensität der zu erhaltenden Färbung) öfters geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Nachher wird das Wasser abgegossen und das geschwefelte Pulver auf ein dichtes Tuch gegeben und abgepresst, um das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur zu beschleunigen. Dann erwärmt man das Pulver in einer trockenen Eisen- oder Kupferblechpfanne, welche in einer grösseren, mit heissem Öl getüllten hängt, bis die gewünschte Farbe erscheint. Es lässt sich nur durch die Praxis die nötige Sicherheit und Vollkommenheit erlangen, denn es variiert die Farbe je nach der Zusammensetzung der Legierung, sowie nach Stärke der Schwefelung.

Auch kann man das Kupferbronzepulver färben, indem man es in einen Kasten legt, dessen Deckel mit Schwefelammonium befeuchtet ist. Man sieht öfters nach, wie weit die Färbung gediehen ist, und wendet das Bronzepulver um.

Eine goldfarbige Färbung auf Kupferbronze wird erzeugt, indem man ein Amalgam aus 1 Teil Zink, 12 Teilen Quecksilber unter Zusatz von etwas Salzsäure und einer Weinsteinlösung kocht und dann die Kupferbronze einträgt.

Ebenso erhält man eine Goldfarbe der Kupferbronze durch Kochen mit einer Goldlösung, welche man auf nachstehende Weise herstellt:

2 Gramm Goldchlorid löst man in 8 Teilen Wasser, erhitzt zum Sieden, setzt 0,5 Gramm gebrannte Magnesia zu und kocht, bis die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe verloren hat. Der sich bildende Niederschlag, aus Goldoxyd und Magnesia bestehend, wird auf einem Filter gesammelt. Diesen Niederschlag löst man in einer Lösung von 8 Gramm Cyankalium in 100 Teilen Wasser.

Oder man löst 2 Gramm Goldchlorid in 130 Gramm Wasser, setzt 11 Gramm doppeltkohlensaures Natron zu und kocht, worauf man die Kupferbronze einträgt.

Behandelt man Kupferzinkbronze mit einer verdünnten Lösung von Zinnchlorür, so erhält man eine der Kupferzinnbronze ähnlich gefärbte Bronze.

Über das Verzinnen der Bronzepulver (Messingbrokat) zum Zwecke der Färbung mit Anilinfarben (s. S. 44) bei Verzinnung.

Die Bronzepulver aus Kupfer- und Kupferzinklegierungen, sowie aus Kupferzinnlegierungen können übrigens nach den Angaben und Färbungsmethoden, welche wir bei Kupfer- und Kupferzinklegierungen und Kupferzinnlegierungen angegeben haben, auf nassem Wege auf die mannigfachste Art gefärbt werden.

Die mechanische Färbung, das Überstreichen und Bedrucken mit Farblacken u. s. w., welche hauptsächlich bei den Zinnfolien angewendet wird, nimmt Hente in Nürnberg in folgender Weise vor (D. R.-P. No. 73965 vom 15. Oktober 1893): Die Blätter werden auf ein flaches Kissen gelegt und von diesem auf ein mit Klebstoff bestrichenes Rähmchen gebracht, so dass die Blätter nach jeder Richtung hin glatt anliegen. Nach dem Trocknen des Klebstoffes wird der Rahmen mit dem daran haftenden Blattmetall in ein Bad von Metalllack getaucht, sofort wieder herausgenommen und in einen schwach geheizten Trockenraum gebracht.

Zum Färben der Bronze- und Brokatfarben mit Teerfarbstoffen teilt Dr. Kayser (Chem. Ztg. 1895) folgendes mit: Verwendbar sind alle basischen, in Weingeist löslichen Teerfarbstoffe. 40 Gramm technisches Tannin werden in 400 cc Weingeist von 90—96 % gelöst; mit dieser Lösung vermischt man durch Reiben mit einem Pistill 1 kg der aufzufärbenden Bronzefarben, hierauf lässt man bei mässiger Wärme (30—40° C.) den zugesetzten Weingeist in geeigneten Räumen verdunsten. Nach dem völligen Erkalten der Masse setzt man eine Lösung von 40 gr. des betreffenden Teerfarbstoffes in 400 cc Weingeist, von gleicher Stärke wie vorhin angegeben, zu und verrührt gut. Falls der Teerfarbstoff nicht vollständig löslich in Weingeist war, so muss vor dem Zusatze zu der mit Tannin gebeizten Metallfarbe das Ungelöste abfiltriert werden. Eine Vernachlässigung dieser Mass-

regel bewirkt die Entstehung einer unansehnlichen Auffärbung, die besonders Mangel an Glanz zeigt. Die mit der Lösung des Teerfarbstoffes in Weingeist gemischte Masse wird wieder bei mässiger Temperatur getrocknet, zuletzt unter Umschaufeln. Eine Denaturierung des zu verwendenden Weingeistes mit Terpentinöl oder Holzgeist ist statthaft. Selbstverständlich genügt zur Hervorrufung hellerer Nüancen eine geringere Menge als 40 Gramm Teerfarbstoff auf 1 kg Metallfarbe.

Bei der Auffärbung von Metallfarben mittelst Teerfarbstoffen muss man hinsichtlich ersterer zwischen weissen und gelben unterscheiden. Die weissen Metallfarben bestehen im wesentlichen aus Zinn, meist mit einem grösseren oder geringeren Zusatze von Antimon, die gelben Metallfarben sind Legierungen von Kupfer und Zink in wechselnden Verhältnissen. Werden weisse Metallfarben auf die beschriebene Weise aufgefärbt, so entstehen Produkte von sehr grosser Haltbarkeit; bei Verwendung gelber Metallfarben lassen die erhaltenen Produkte nach dieser Richtung hin meist zu wünschen übrig. Zweckmässig ist es, in solchen Fällen der Tanninlösung noch 20 Gramm Kaliumacetat zuzusetzen. In allen Fällen müssen die aufgefärbten Bronze- oder Brokatfarben zum Schlusse noch in der üblichen Weise in den für diesen Zweck gebräuchlichen Poliermühlen poliert werden.

Über das Färben der Bronzepulver mit Anilinfarben etc. siehe auch: „Mechanische Metallfärbung".

II. Kupferzinnlegierungen (Bronze).

a) Färben der Kupferzinnlegierungen im allgemeinen.

Von der Färbung der Kupferzinnlegierungen*), wovon hier besonders die Bronze in Betracht kommt, gilt im allgemeinen alles bei den Kupferzinklegierungen Gesagte.

Auf Kupferzinnlegierungen können auch bei zweckentsprechender Behandlung schöne Anlauffarben erzeugt werden, die je nach dem grösseren oder kleineren Kupfer- resp. Zinngehalt verschiedene Farben zeigen. Näheres siehe bei Kupfer Seite 83.

Nebenstehend geben wir eine Tabelle, welche die Farbe und das spezifische Gewicht der verschiedenen Kupferzinnlegierungen zur allgemeinen Orientierung enthält.

*) Ähnlich diesen Legierungen verhalten sich bezüglich des Färbens auch die Kupfer-Zinn-Zinklegierungen.

Kupferzinn.

% Kupfer	% Zinn	Spez. Gewicht	Farbe
100,—	—	8,667	rot
98,1	1,9	—	rosa
97,48	2,52	—	gelbrosa
96,27	3,73	8,79	morgenrot
93,17	6,83	8,76	gelbrot
91,49	8,51	8,76	rötlich
90,10	9,9	8,78	„
89,90	10,1	8,80	rötlichgelb
89,0	11,0	8,80	„
87,7	12,3	8,81	gelb
86,2	13,8	8,87	gelblich
84,29	15,71	8,561	rotgelb
82,81	17,19	8,462	„
81,10	18,90	8,459	gelbrot
78,97	21,03	8,728	„
76,29	23,71	8,750	blaurot
72,80	27,20	8,575	„
68,21	31,79	8,40	aschgrau
61,69	38,31	8,539	dunkelgrau
51,75	48,25	8,416	grauweiss
34,92	65,08	8,056	weisser
21,15	78,85	7,187	
15,17	84,83	7,447	
11,82	88,18	7,472	noch weisser
9,68	90,32	7,442	
0,—	100,—	7,291	

Zusammensetzung von japanischen Bronzen, welche, im bayrischen Gewerbemuseum befindlich, besonders schön bearbeitet und schön gefärbt sind, wobei der Bleigehalt jedenfalls eine Rolle spielt:

	Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Eisen	Arsen
1.	73,28	—	0,79	25,71	—	—
2.	72,60	4,0	11,74	11,48	0,21	—
3.	75,43	3,18	15,07	5,64	0,45	—
4.	82,17	3,96	13,34	0,28	0,24	—

Die grüne Patina, welche durch Einwirkung der Atmosphärilien auf Bronzeguss entsteht, der Hauptsache nach aus basischem Kupferkarbonat bestehend, war die erste Metallfärbung, und man hat sich bald bemüht, diese schöne, grüne Patina, „Patina antiqua", durch Kunst schneller zu erreichen; hierzu bedient man sich mancherlei Salze in Wasser oder Essig aufgelöst, und teilen wir in Nachfolgendem erprobte Vorschriften hierzu mit. Im allgemeinen bestehen diese künstlich erzeugten Färbungen meist aus basischen Kupferoxydsalzen.

Von grossem Einflusse auf die Färbung, Erzeugung der Patina etc. ist auch bei den Kupferzinnlegierungen die Zusammensetzung, sowohl, was die Reinheit der verwendeten Metalle, als auch, was deren Mengenverhältnis betrifft.

R. Weber hat darüber in neuester Zeit (Dingl. polyt. Journal 245, 86) eingehende Untersuchungen angestellt, deren Hauptergebnisse folgende sind:

1. Ausser äusseren Einflüssen der Atmosphärilien, Regen, Sonne etc., hat auf die Bildung und Beschaffenheit der Patina den wesentlichsten Einfluss die Zusammensetzung der Legierung.

2. An Zink reiche Legierungen, wie solche jetzt häufig von den Kunstgiessereien der geringen Härte und anderer beim Zink vorteilhafter Eigenschaften wegen benutzt werden, sind hauptsächlich die Ursache des jetzt zu sehenden grauschwarzen, stumpf aussehenden Niederschlages resp. Überzuges. Ebenso nachteilig sind schon geringe Beimengungen von Arsen und Antimon in den Legierungen.

3. Die Ursache des nachteiligen Einflusses stark zinkhaltiger Legierungen liegt in der Ausfällung eines dunklen, fast schwarzen Körpers aus der durch die Atmosphärilien bewirkten Kupferlösung durch das Zink, welcher sich auch durch Einwirkung einer Kupferlösung auf Messing nachahmen lässt. Die chemische Natur

---

Anmerkung.

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei
Kanonenmetall	89—91 %	11—9 %	—	—
Medaillenbronze	88—92 %	12—8 %	—	—
Statuenbronze	86,6 %	6,6 %	3,3	3,3
Glockenmetall	78 %	22 %	—	—

Während die antike Bronze fast nur aus Kupfer und Zinn (mit geringem Zinkgehalt) besteht, wird die Bronze der Neuzeit grösstenteils aus rotem Messing mit kleinem Zusatz von Zinn oder Blei oder beiden zugleich zusammengesetzt.

dieser Substanz, welche Weber als „Kupferzinkkörper" anspricht, ist noch nicht festgestellt; dieselbe hält sich an der Luft längere Zeit unverändert und geht nur unter besonders günstigen Bedingungen, namentlich einer feuchten Atmosphäre, bei häufigen Niederschlägen in grüne Oxydverbindungen über, welche jedoch nicht die Beschaffenheit der normalen Patina, namentlich nicht ihre Dichte und ihren Glanz besitzen.*)

Was die nähere Zusammensetzung der echten, antiken Patina betrifft, so ist diese eine sehr verschiedene, wenn auch immer das basisch-kohlensaure Kupferoxyd vorherrscht. Dr. Alto Arche und Carl Hassack geben folgende Analysen indischer Bronzen und indischer Bronzepatina.

	Bronze A.	Bronze B.
Kupfer	60,82	70,97
Blei	15,68	14,25
Zinn	10,88	4,90
Antimon	1,16	3,21
Arsen	Spur	0,79
Eisen	0,91	0,30
Calcium	0,38	0,12
Kieselerde	1,13	1,26
Schwefel	1,37	2,20
Kohlenstoff	1,05	0,94
Wasser	2,92	0,89
Sauerstoff	3,13	—

Die Gesamtpatina wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	A.	B.
Kupferoxyd	20,08	11,0
Bleioxyd	4,95	0,59
Zinnoxyd	0,45	0,05
Eisenoxyd und Thonerde	2,82	1,11
Kalk	1,19	0,31
Magnesia	Spur	Spur
Kieselerde und unlösl.	45,29	77,11
Schwefelsäure	Spur	Spur
Kohlensäure	6,33	1,06
Kohlenstoff	2,16	0,75
Hydratwasser	4,27	1,90
Wasser	3,92	3,18.

*) Ein Bronze-Standbild mit besonders schöner Patina bestand aus: 88,6 Kupfer, 9,1 Zinn, 1,3 Zink, 0,8 Blei.

Lässt man hierbei die unwesentlichen Bestandteile weg, so kommen die wesentlichen Bestandteile dieser Patinen, also:

basisch-kohlensaures Kupferoxyd,
" " Bleioxyd,
Zinnoxydhydrat

nachstehender Zusammensetzung gleich:

	A.	B.
basisch-kohlensaures Kupferoxyd	85,83	95,11
" " Bleioxyd .	13,01	4,49
Zinnoxydhydrat	1,16	0,40.

Was die Patinabildung von Bronzestatuen anbelangt, welche in grossen Städten im Freien aufgestellt sind, also in Städten, in denen schwefelhaltige Steinkohlen als Brennmaterial dienen, so müssen solche Bronzestatuen öfters mit Wasser abgewaschen und dann mit Öl eingerieben werden, wenn dieselben eine Patina erhalten sollen.

Andern Falles erhalten sie an Stelle der Patina ein schmutziges, dunkelbraunschwarzes, dem Gusseisen ähnliches Aussehen, indem sich auf ihrer Oberfläche Russ ablagert und dieselbe auch teilweise in Schwefelkupfer umgewandelt wird. Das Einreiben mit Öl befördert die Bildung der Patina, doch ist ein Überschuss desselben zu vermeiden. Gut hat sich hierbei sowohl Olivenöl als auch Knochenöl bewährt. Wahrscheinlich wirkt die dünne Schichte Öl dadurch, dass sie das Anhaften der Feuchtigkeit hindert, durch welche Gase und Dämpfe absorbiert werden, d. i. überhaupt die Angreifbarkeit des Metalles, sowie die Bildung von Vegetationen begünstigt wird. Die Zusammensetzung der Bronze ist von weniger Einfluss auf die Bildung der Patina, indem gleich schöne Patina bei sehr verschieden zusammengesetzten Bronzedenkmälern gebildet wurde. Kämerer schlägt auch vor, um das Anhaften von Staub etc. nicht so sehr zu begünstigen, die Denkmäler aus Bronze mit möglichst glatter Oberfläche, nicht gerauht darzustellen.

Zum Reinigen von inkrustierter Bronze empfiehlt derselbe Cyankaliumlösung, deren Reste durch gründliches Abwaschen sorgfältig entfernt werden müssen. Zu gleichem Zwecke wird auch eine 20% Ammoniumkarbonatlösung empfohlen.

Nach Eckert werden die von Staub, Russ etc. bedeckten Bronzedenkmäler, um deren Patina wieder sichtbar zu machen, nachdem dieselben durch zweckentsprechende Bedeckung vor

Regen und Sonne geschützt sind, mit stark alkalischer Schmierseife dick überstrichen und je nach der Stärke der Schichte, d. h. der Schmutzlage 24 bis 36 Stunden der Einwirkung der Seife überlassen. Darauf werden die Standbilder mit Sägespänen abgerieben, um eine möglichst rasche und gründliche Entfernung der Seife zu bewirken, mit einem starken Wasserstrahl gewaschen und schliesslich mit wollenen Lappen getrocknet und gebürstet. In dieser Weise sind in Nürnberg die Denkmäler von Hans Sachs etc. mit dem vorzüglichsten Erfolge und dem geringen Kostenaufwande von 150 Mark pro Statue gereinigt worden. Die Patina wird hierbei nicht im mindesten angegriffen. Nach Brühl (Dingl. polyt. Journal 243, 251) besteht die schwarze Farbe unserer heutigen Bronzedenkmäler, welche die feine Gliederung derselben nicht mehr zur Anschauung kommen lässt, nicht aus Schwefelkupfer, sondern der Hauptsache nach neben den Oxyden des Kupfers, Zinns, Zinkes und Bleies aus Steinkohlen-Bruchstücken, Sand und Russ. Zur Reinigung davon empfiehlt Brühl eine starke Ammonkarbonatlösung (1 Kilo Ammonkarbonat auf 4 Kilo Wasser), womit die Denkmäler abgebürstet werden. Die Ammonkarbonatlösung löst die Kupferoxyde, wodurch die Cohäsion der schwarzen Hülle aufgehoben und der Staub und Russ mechanisch weggespült wird. Das Bronzedenkmal erscheint dann wie neu, wenn gut abgewaschen wird. Unterlässt man das, so erscheint eine künstliche Patina. Man kann nach dem Abwaschen auch noch mit verdünnter Schwefelsäure waschen.

Nach Brühl würde die Schwärzung unserer Bronzedenkmäler aufhören, wenn man dieselben erst aufstellen würde, nachdem sie schon eine schöne Patina erhalten haben, wenn man sie also künstlich patinieren würde, was ja ausführbar ist und worin besonders die Franzosen uns bedeutend überlegen sind.

Es ist ja auch klar, dass die metallische Bronzefläche, wenn sie durch den Sauerstoff angegriffen wird, rauhe Oberfläche bekommt und dann sehr aufnahmsfähig für Russ, Staub etc. ist. Ganz anders verhält sich die Sache, wenn bereits Patina vorhanden ist. Das langsam sich bildende Oxyd bildet eine gleichmässig dichte und glatte Oberfläche, welche das Haften von Staub etc. erschwert, und wenn solcher sich doch abgesetzt hat, so wird derselbe leicht von Wasser wieder weggewaschen. Es wäre deshalb zu empfehlen, solche Denkmäler in den Werkstätten zu patinieren.

Nach Weber enthält, entgegengesetzt den Ansichten von Brühl, der schwarze Ueberzug unserer Bronzedenkmäler Schwefel, und fand derselbe darin bis zu 5,7% Schwefel.

Nach Donath (Dingl. polyt. Journal 253, 378) scheinen bei der natürlichen Patinabildung auch ausser der Kohlensäure vorzugsweise die geringen Mengen Ammoniaksalze (kohlensaures und salpetrigsaures Ammoniak) des Regenwassers eine Rolle zu spielen, da sich die Patina zuerst an der Wetterseite ausbildet, an den vertieften Stellen eine dichtere, stärkere Schichte derselben sich ansetzt, als an den erhabenen, auf denen ein rasches Abfliessen des Regenwassers erfolgt und namentlich auf den Sockeln starke Patinaüberzüge erscheinen. Es ist hier jedenfalls die Langsamkeit der Bildung die Ursache der grösseren Dichtigkeit und des Glanzes, während bei den ammoniakalischen Patinierungsflüssigkeiten die Überzüge durch rasche Verdunstung der erfolgten Lösung von Kupferkarbonat sich bilden.

Donath weist auch darauf hin, dass die antiken Patinen einen verhältnismässig hohen Zinnoxydgehalt aufweisen, welches wahrscheinlich den emailartigen Charakter derselben bedingt. Immer sind die auch künstlich erzeugten Patinen bei der Zinnbronze glatter und glänzender als bei der Zinkbronze. Auch wirken die bisher stets verwendeten Patinierungsflüssigkeiten mehr auf das Kupfer und Zink der Bronze verändernd, als auf das Zinn.

Nach E. Steiner (Metallarbeiter 1884, S. 34)ist zur Erzielung einer guten Naturpatina eine möglichst rein und sorgfältig erhaltene Gusshaut erforderlich. Patina findet man daher nur auf getriebenen oder in Wachsformen gegossenen, gering oder gar nicht auf ciselierten Gegenständen.

Nach Steiner macht die neuere Bronzetechnik den Fehler, dass die Gussformen teils zu porös sind, teils zu viel Nähte haben. Je feiner die Formen, je weniger Nähte vorhanden und daher wegzunehmen sind, desto weniger wird die Patinabildung unterbrochen. Patina und Sandform vertragen sich nicht nach Steiner. Der Beginn der Patinabildung trifft mit dem Erkalten des geschmolzenen Metalles zusammen und ist mikroskopisch sofort zu unterscheiden; je strengflüssiger die Legierung ist, je mehr wird die Naturpatina unterstützt, weshalb man gerne und mit vollem Rechte edle Metalle, besonders Silber, beimischt. Je weiter man das Metall der Gusshaut beraubt, desto weicher wird das Metall bis zu seiner Mitte.

Nach Falke ist die Glätte der Oberfläche eine Hauptbedingung für eine schöne Patinabildung und der beste Schutz gegen Anhaften von Schmutz etc.

A. Lismann in München erzeugt die Patina auf elektrolytischem Wege. (D. R.-P. No. 93543). Es soll auf diese Weise die langsame natürliche Bildung der Patina ersetzt werden durch eine schnelle und sichere Bildung auf elektrolytischem Wege und vorwiegend Anwendung finden:

1. bei Blechen, 2. bei Körpern von bleibender Form, z. B. Schiffsbeschlägen, gegossenen Figuren etc., 3. bei Körpern, die bereits am Orte ihrer Bestimmung sich befinden, wie Dächern, Beschlägen u. s. w. aus Blech, Gussstücken, wie Monumenten etc.

1. Bleche.

Man hängt dieselben in bekannter Weise in hintereinander geschaltete Bäder und benutzt als Kathode ebenfalls Bleche. Die Entfernung von Anode und Kathode beträgt etwa 40 mm. Es ist vorteilhaft, je zwei mit Edelrost zu überziehende Bleche zu einer Anode zu vereinigen, indem man sie dicht zusammenhängt; man kann so mehr Bleche in einem Bad unterbringen, und es bleibt immer eine Seite der Bleche metallisch. Der Elektrolyt wird fortwährend durch Zu- und Abfliessen erneuert.

2. Körper von bleibender Form u. s. w.

Man hängt oder stellt dieselben in ein Metallgefäss von entsprechender Form, das die Kathode bildet und den Elektrolyt enthält, oder man umgiebt den betreffenden Körper mit einer Kathode aus Blech, Drahtgeflecht etc. in einem Abstande von 30 bis 50 mm und bringt das Ganze in das Gefäss, das den Elektrolyt enthält, den man auch hier durch Zu- und Abfliessen allmählich erneuert.

3. Körper, die bereits am Bestimmungsort befindlich sind u. s. w.

Man bringt in möglichst geringer Entfernung von diesen Körpern die Kathode an und lässt zwischen Anode und Kathode den Elektrolyt langsam hindurchfliessen, oder man bringt, wie bei Monumenten, in gehöriger Entfernung die Kathode an, umhüllt das Ganze mit einem dichten Stoff und führt den Elektrolyt zu, den man fortwährend langsam erneuert.

Die Ausführung des Verfahrens lässt sich an folgendem Beispiel erläutern:

Der Elektrolyt besteht aus einer Flüssigkeit, die kohlen-

saure Verbindungen oder solche Verbindungen enthält, bei denen durch Elektrolyse Kohlensäure entsteht. Am einfachsten ist die Anwendung von natürlichem Wasser, das kohlensaure Salze gelöst enthält und frei ist von solchen Bestandteilen, deren bei der Elektrolyse entstehende Zersetzungsprodukte die Bildung von kohlensauren Metallsalzen verhindern, oder das solche Bestandteile nur in sehr geringer, das Verfahren nicht beeinträchtigender Menge enthält. Das Wasser der Münchener Quellenwasserleitung hat einen Gehalt von durchschnittlich 0,017 % an Kalk und Magnesia gebundener Kohlensäure und hat sich bei dem Verfahren als Elektrolyt bewährt. Will man ein Kupferblech mit Edelrost überziehen, so bringt man es als Anode in das Wasser und hängt ihm gegenüber im Abstand von 40 bis 50 mm ein Kupferblech als Kathode auf und lässt einen Strom von etwa 1 Ampère auf 1 qm Fläche einwirken. Die Spannung kann 3 Volt betragen. Es findet nun eine Zersetzung des kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia wie auch des Wassers statt. Der an der Anode sich abscheidende Sauerstoff wirkt auf das Kupfer oxydierend, während die ebenfalls zur Anode gehende Kohlensäure karbonisierend auf das Metall einwirkt, und es entsteht infolgedessen allmählich ein grüner fester Überzug auf der Oberfläche der Anode. Der Elektrolyt wird während des Prozesses fortwährend durch langsames Zu- und Abfliessen erneuert. Man hat es in der Hand, dem Überzug eine dunklere oder hellere Farbe zu geben, indem man mehr oder weniger oxydiert, da derselbe um so dunkler wird, je mehr zu Anfang des Prozesses oxydiert wurde. Man kann auch dem betreffenden Gegenstand einen Überzug von zunächst nur Oxyd geben und lässt dann erst die Kohlensäure auf das Oxyd einwirken. Dieses Oxyd kann ausser auf elektrolytischem Wege durch Oxydation an der Luft oder durch chemische Oxydationsmittel erzeugt werden.

Zur Erhaltung alter Bronze mit Patina, welche oft sehr brüchig geworden, ist, giebt das preussische Kultusministerium folgende Regeln:

Zuerst wird die Bronze mit lauwarmem Wasser behutsam abgespült. Genügt dies nicht zur Reinigung von anhängendem Schmutz und ist die Patina festhaftend, so legt man in Seifenwasser oder sehr verdünnte Lösung von reiner Pottasche und spült in lauwarmem Wasser ab mit Benutzung weicher Bürsten oder Haarpinsel. Die Erhaltung schön grüner, fester Patina er-

fordert nun weiter keine Behandlung. Sehr mürbe und lose aufsitzende Patina wird mit einer Lösung von:

15 Gramm Dammar,
130 „ Benzin,
20 „ gebleichtem Mohnöl,
270 „ Terpentinöl

getränkt. Trübe, aber feste Patina tränkt man mit nachstehender Lösung und bürstet dann anfangs mit weicheren, später mit härteren Bürsten:

20 Gramm gebleichtes Mohnöl,
270 „ Benzin.

Stücke mit krystallinischer Patina (Salzpatina) müssen in temperiertem Wasser, dem etwas chem. reine Soda zugesetzt ist, ausgelaugt und in reinem, lauwarmem Wasser abgebürstet und gespült werden. Nach dem Trocknen werden sie dann mit obenerwähnter Harzlösung getränkt. Einzelne, später ausblühende Stellen werden mit dünnem Fischleime oder einer weingeistigen Schellacklösung betupft*).

b) Besondere Methoden zum Färben der Kupfer-Zinnlegierungen, besonders der Bronze.

Im allgemeinen lassen sich Bronzen mit einem Zinkgehalt leichter färben als solche ohne Zink.

1. Färbung von Bronze-Münzplättchen.

Die Münze in Bukarest verwendete früher zum Beizen der Bronzeplättchen (bestehend aus 95% Kupfer, 4% Zinn, 1% Zink) Schwefelsäure, welche aber einen rötlichen kupferähnlichen Ton hervorbrachte.

Nach J. E. Barth werden die Plättchen jetzt in Mengen von ca. 10 Kilo in eiserne Töpfe mit Holzkohlenpulver in abwechselnden Schichten gelegt, der Deckel dann mit Lehm gut gedichtet und nun eine Anzahl derart beschickter Töpfe in einer eisernen Muffel 2—2½ Stunden der Rotglühhitze ausgesetzt; dann werden sie aus der Muffel entfernt, völlig abkühlen gelassen und erst hierauf entleert. Die von dem Kohlenpulver abgesiebten Plättchen haben dann eine goldähnliche Farbe mit dunkleren Flecken.

Barth behandelt nun je 20 Kilo dieser Plättchen 15 Minuten lang in einer Scheuertrommel mit einer Lösung von 50 Gramm

*) S. a. Regenerierung antiker Bronzen mittelst des elektrischen Stromes, Bayer. Industrie- und Gewerbe-Blatt No. 20, 1890, S. 239.

Weinstein in 14 Liter Wasser. Dann verschwinden die Flecken und Anlauffarben ganz, und haben die Plättchen eine rote und dann goldähnliche glänzende Farbe; die Weinsteinlösung wird noch 2 mal gebraucht, jedoch jedesmal 20—30 Gramm Weinstein zugesetzt. Die Plättchen werden gewaschen, in einer Scheuertrommel mit Sägespänen getrocknet, da sie bei anderen Trocknungsmethoden leicht fleckig werden. Nach der Trocknung werden sie von den Sägespänen abgesiebt, mit Tüchern abgewischt, um den letzten Rest der Sägespäne zu entfernen.

2. **Braune Färbungen der Bronze.**

Um Medaillen, Statuetten und verschiedenen Gusswaren aus Bronze den hellen, neuen Metallglanz zu benehmen (sie alt aussehend zu machen), giebt es sehr viele Vorschriften.

Von den bewährtesten hierher gehörenden, weil die erzielten Überzüge aus Oxyden bestehen, nennen wir als die einfachsten und gute Resultate gebenden folgende:

a) Die Gegenstände werden über einer Spiritusflamme erhitzt und mittelst einer Bürste oder eines wollenen Lappens mit feinst gepulvertem Graphit so lange gerieben, bis der Farbenton, wie man ihn wünscht, erzielt ist.

b) Man bereitet einen steifen Brei aus:

5 Gewichtsteilen Graphit,
15 „ fein präpariertem Blutstein

und dem hinreichenden Quantum reinen Weingeists. Mit diesem Brei bedeckt man die Gegenstände und nimmt nach 24 Stunden das trockene Pulver weg.

c) In eine Auflösung von:

4 Gewichtsteilen Chlorammonium,
1 Gewichtsteil Kleesalz (saures oxalsaures Kali) und
200 Gewichtsteilen Essig

taucht man eine Bürste oder einen Leinwandlappen und reibt damit die Gegenstände so lange, bis sie trocken sind. Dann taucht man nochmals ein, reibt in gleicher Weise und wiederholt die Operation so oft, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist.

d) 2 Gewichtsteile Chlorammonium,
1 Gewichtsteil Kochsalz,
1 „ Salpeter (salpetersaures Kali),
96 Gewichtsteile Essig

werden durch Erhitzen auf schwachem Feuer gelöst, mit dieser

noch heissen Lösung die Gegenstände bestrichen und nach dem Trocknen abgebürstet.

e) Man wäscht die Gegenstände zuerst ab mit einer heissen Lösung von

1 Teil Chlorammonium und
100 Teilen Wasser,

dann bereitet man eine Flüssigkeit aus:

2 Teilen Grünspan (basisch essigsaures Kupfer),
1 Teil Chlorammonium,
6 Teilen Essig

durch Kochen auf gelindem Feuer, bis möglichst alles gelöst ist, verdünnt mit 60 Teilen Wasser, lässt absetzen und giesst das Klare ab oder filtriert. In diese Flüssigkeit legt man nun die mit der zuerst angegebenen Lösung gewaschenen Gegenstände, lässt sie 12 Stunden darin, wäscht dann ab mit Wasser und trocknet sie. Oder

f) Man erhitzt die zuletzt angegebene Flüssigkeit (aus Grünspan etc.) zum Kochen, giesst sie auf die Gegenstände (Medaillen), welche man so in ein irdenes Geschirr oder kupfernen Kessel gethan hat, dass sie sich gegenseitig nicht berühren können, und erhält dann im Kochen. Wenn die Gegenstände die gewünschte Farbe zeigen, nimmt man sie heraus, spült sie mit Wasser ab und trocknet sie. Ein langes Kochen ist zu vermeiden.

g) In der Münze zu Paris ist folgendes Verfahren üblich:

32 Gewichtsteile Grünspan,
30 „ Chlorammonium

werden mit Essig zu einem Brei angerührt, welchen man solange stehen lässt, bis er zu einer festen Masse erhärtet ist. Von dieser Masse nimmt man ca. 50 Gramm und kocht sie mit 2 Liter Wasser. Die Lösung wird durch Absetzenlassen oder besser durch Filtrieren geklärt und nun in einen kupfernen Kessel gegossen, in welchem auf Unterlagen von Holz die Medaillen so ausgebreitet liegen, dass sie sich weder untereinander, noch die Wandungen des Kessels berühren können. Dann kocht man behutsam $^1/_4$ Stunde lang und nimmt die Medaillen heraus, spült sie ab und trocknet.

h) Zu gleichem Zwecke können mit ausgezeichnetem Erfolge die bei Kupfer angegebenen (Seite 106 u. f.) Methoden angewendet werden.

3. **Bronzieren neu gegossener Gegenstände aus Bronze und Kupfer.** Man löst 22 Gramm Salmiak und 6 Gramm Klee-

salz in 1 Liter Essig. Mit dieser Lösung befeuchtet man eine weiche Bürste oder einen zusammengerollten Lappen von Leinwand und reibt damit so lange das blanke Metall, bis die Stelle trocken geworden, welche Operation so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Farbe erreicht ist.

4. **Für Schwarzfärben, Graufärben, Lüsterfarben, braungelbe Färbungen** eignen sich die bei Kupfer angegebenen Methoden, insbesondere die schwarz- und hellgraue Arsenbeize, ferner die alkoholische Kupfernitratlösung von Bollert s. S. 143) sowohl für Bronze ohne als auch mit Zinkgehalt.

5. **Echte antike Patina**, das heisst eine aus basisch kohlensaurem Kupferoxyd bestehende Patina erhält man auf nachstehende Weise:

Die reinen Gegenstände stellt man in einen Raum von mittlerer Temperatur, in dem sich Kohlensäure entwickelt. Entweder erzeugt man dieselbe dadurch, dass man auf Teller oder Schalen Marmorstückchen legt und dieselben öfters mit verdünnter Salzsäure begiesst, oder man benützt Räumlichkeiten, in denen sich, wie z. B. in Gährkellern, stetig Kohlensäure entwickelt. Dann benetzt man die Gegenstände (kleinere Gegenstände durch Eintauchen, grössere Objekte durch Anspritzen) mit einer Flüssigkeit, bestehend aus:

100 Gramm Essigsäure 1,04
5000 „ Wasser,

öfters im Tage, worauf man schon nach einigen Tagen einen Überzug von basisch-essigsaurem Kupfer erhält, der sich unter der Einwirkung der kohlensäurereichen Luft allmählich in festhaftendes, basisch-kohlensaures Kupfer umwandelt, also in die der echten Patina gleiche Zusammensetzung übergeht.

Je verdünnter man die Essigsäurelösung anwendet, desto langsamer, aber desto schöner erfolgt die Patinabildung. In 8—14 Tagen wird man ein schönes Resultat erzielt haben.

In Fabriken von Kunstobjekten aus Bronze können natürlich in derselben Zeit im gleichen Raume sehr viele Gegenstände patiniert werden.

6. **Der echten Patina in der Farbe nahekommende, jedoch anders zusammengesetzte Patina erhält man durch nachstehende Verfahren,** welche eigentlich von zwei entgegengesetzten Standpunkten ausgehen. Entweder kommen vorzugsweise Säuren (z. B. Essigsäure, Oxalsäure, Kieselflusssäure u. s. w.)

in Verwendung oder Flüssigkeiten, die Ammoniak, kohlensaures Ammon etc. etc. enthalten. Man kann daher von sauren und alkalischen Patinierungsflüssigkeiten sprechen.

Die Verfahren mit sauren Lösungen beanspruchen eine längere Zeit, sind mehr oder minder deutlich krystallinisch, meist blaugrün, erst später mehr grünspanartig werdend, gegen die Behandlung mit Wasser aber etwas zu wenig widerstandsfähig. Durch Behandlung mit ammoniakalischen Flüssigkeiten bilden sich zwar sehr schnell Überzüge von blaugrüner bis graugrüner Farbe, welche aber ein mattes, mehr erdiges Aussehen haben.

7. **Patina auf Bronze** nach Pataky.

Man taucht in eine Lösung von 3 Teilen salpetersaurem Kupferoxyd und 1 Teil Kochsalz in 50 Teilen Wasser die Bronzegegenstände oder betupft sie mit derselben gleichmässig, dann bürstet man sie ab und taucht sie in eine zweite Lösung von 1 Teil Kleesalz und 5 Teilen Salmiak in 94 Teilen Essig und bürstet sie abermals ab; wenn man dieses Verfahren öfters wiederholt, erzielt man eine sehr festhaftende Patina. Ferner:

Man erhitzt 1 Teil Chlorammonium, 3 Teile Weinstein (saures weinsteinsaures Kali), 9 Teile Kochsalz und 15 Teile Wasser bis zum Kochen; zu der noch heissen Lösung giebt man acht Teile einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd von 1,100 spez. Gewicht. Mit dieser Beize wird die Bronze wiederholt überstrichen. Nach kurzer Zeit, besonders wenn in feuchten Räumen gearbeitet wurde, hat sich eine dauerhafte, schön grüne Oxydschicht gebildet. Die Farbe hängt viel von der Zusammensetzung der Beizflüssigkeit ab.

Während mehr Kochsalz die Farbe ins Gelbliche zieht, wird sie mehr bläulich, wenn weniger Kochsalz genommen wurde.

Mehr Salmiak (Chlorammonium) beschleunigt die Wirkung. Weitere Patinierungsflüssigkeit:

a) 1 Teil Chlorammonium,
1 „ neutrales essigsaures Kupferoxyd (krystallisierter Grünspan),
100 Teile Wasser; oder

b) 1 Teil weinsteinsaures Kupferoxyd,
100 Teile Wasser.

Durch einfaches Bürsten mit einer dieser Flüssigkeiten und nachheriges Trocknen erzielt man auch eine gute, antike Bronzierung.

Um auf so bronzierten Gegenständen einen firnisähnlichen Glanz hervorzubringen, erhitzt man sie und reibt sie mittelst einer Bürste mit geschmolzenem Wachs ein. Der Hitzegrad muss so sein, dass das Wachs raucht, ohne zu verbrennen.

8. **Patina auf Bronze** nach R. Kayser.

Man löst 10 Gramm salpetersaures Kupferoxyd, 2 Gramm Kochsalz in $^1/_2$ Liter Wasser, mischt hierzu eine Lösung von Ammoniumacetat, welche man erhält, wenn man 10 Gramm Salmiakgeist mit Essigsäure soweit versetzt, dass eingetauchtes blaues Lakmuspapier rot gefärbt wird, und dann mit Wasser auf $^1/_2$ Liter bringt. Mit der so dargestellten Lösung von salpetersaurem Kupfer, Kochsalz und Ammoniumacetat benetzt man die Bronzegegenstände gleichmässig, lässt trocknen, bürstet ab und wiederholt diese Operation, bis die Patina die gewünschte Stärke erreicht hat.

Nach einer französischen Vorschrift nimmt man:

100 Gramm Essigsäure, 8° Bé,
30 „ kohlensaures Ammonium,
10 „ Kochsalz,
10 „ Weinstein,
10 „ essigsaures Kupfer.

Die Gegenstände werden damit bestrichen, 24 Stunden stehen gelassen, worauf eine grüne Patina entsteht.

Will man die Patina mit blaugrünem Ton, so betupft man die erst erhaltene Färbung mit einer verdünnten Lösung von Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammonium.

9. **Nachahmung der antiken Patina** nach Fehling.

1. 15 Gramm Salmiak, 15 Gramm Kleesalz werden in 1 Liter Essig gelöst.

2. Eine Auflösung von 1 Teil Salmiak, 3 Teilen Kochsalz, 3 Teilen Weinstein, 1 Teil salpetersaurem Kupferoxyd in 20 Teilen Wasser.

Mit einer dieser beiden Lösungen befeuchtet man den zu patinierenden Gegenstand aus Bronze wiederholt. Hauptbedingungen einer schönen Patina sind Reinheit der Gegenstände und Gleichmässigkeit des Auftragens.

10. **Bronzeguss (mit Zinkgehalt) wird mit einer schönen graugrünen Patina versehen,** wenn man eine der nachstehenden Lösungen aufträgt und bei gewöhnlicher Temperatur auftrocknen

lässt; nach dem Trocknen wird gebürstet. Das Verfahren wird je nach Bedarf wiederholt. Die Resultate dieser Methode sind vorzüglich:

20 Gramm salpetersaures Kupfer,
30 „ Quecksilberchlorid,
30 „ schwefelsaures Zink,
920 „ Wasser.

Für Bronze ohne Zinkgehalt benutzt man folgende Lösung:

20 Gramm Kupfernitrat,
20 „ Kupferchlorid,
60 „ Zinksulfat,
30 „ Quecksilberchlorid,
50 „ chlorsaures Kali in 2 Liter Wasser.

Eine schöne Patinierung mit dunklem Grund erhält man nach G. Buchner auch durch Eintauchen in nachstehender Lösung und nachheriges Eintrocknenlassen:

20 Gramm salpetersaures Kupfer,
20 „ Chlorzink,
60 „ Wasser

oder:

2 Teile Kupferchlorid,
2 „ Zinksulfat,
2 „ Kaliumchlorat, gelöst in 100 Teilen Wasser.

11. **Ein schön gefärbter Überzug auf Bronze** entsteht auch, wenn man die blanken Gegenstände mit einem in Ölsäure (sog. Stearinöl der Seifenfabriken und des Handels) getauchten Lappen einreibt. Es entsteht nach einiger Zeit dann grünes, ölsaures Kupfer.

Nach Brühl kann man durch Aufbürsten mit einer Ammonkarbonatlösung eine künstliche Patina, bestehend aus basischkohlensaurem Kupfer, erzeugen, doch ist hierzu eine grosse Übung erforderlich, wenn schroffe und unnatürliche Farbenüberzüge vermieden werden sollen.

12. **Um** öffentliche **Denkmäler**, welche bereits lange im Freien stehen, dann gereinigt wurden, **zur Patinabildung zu veranlassen,** schlägt Brühl auch vor, dieselben in Zwischenräumen von einigen Wochen wiederholt mit einer Mischung aus

20 Teilen Eisessig,
100 „ Knochenöl

bestreichen und dann mit Watte abreiben zu lassen. Es bildet

sich dann teils essigsaures, teils ölsaures Kupfer. Elster empfiehlt zur künstlichen Patinierung das weinsaure Kali-Kupferoxyd-Ammoniak; Kupferzinnlegierungen geben nach ihm eine weit schönere Patina, als Kupferzinklegierungen.

Versuche Donaths, die Bronzedenkmäler sowohl mit Ölsäure allein, als mit Ölsäure und ölsaurem Kupferoxyd, oder mit Ölsäure und Essigsäure zu patinieren, haben ihm keine günstigen Resultate gegeben.

Seine Versuche gaben aber gutes Resultat bei Anwendung einer starken Lösung von Ammoniumkarbonat, welche bei öfterer Überpinselung bald genügend starke blaugrüne Überzüge hervorrief. Auf diese Überzüge wurde dann die erwärmte Mischung aus Ölsäure und Eisessig, in der etwas ölsaures Kupferoxyd aufgelöst war, sorgfältig mittelst eines Pinsels aufgetragen. Durch Aufstellen an einem mässig warmen Orte wurde die Oberfläche binnen wenigen Tagen trocken, und hatten zugleich die Überzüge eine matte dunkelgrüne Färbung erhalten. Die Färbung war abhängig von dem Verhältnis der Stärke der Schichten, welche durch die Behandlung mit kohlensaurem Ammonium einerseits und durch die ölsaure Mischung andererseits erzielt wurden. Beim Überwiegen der ersteren sind die schliesslich erhaltenen Überzüge mehr hellgrüne, der Malachitfärbung gleichkommende, im entgegengesetzten Falle beim Überwiegen des ölsauren Kupferoxydes mehr dunkelgrün. Die Ergebnisse auf kleineren Objekten waren befriedigend.

Donath empfiehlt dieses Verfahren zur Nachahmung besonders der Patina auf kleineren Gegenständen aus Kupfer, Bronze oder bronziertem Eisenguss. Bei letzterem nimmt man statt der Ammoniumlösung eine solche von Kupferkarbonat in Ammonkarbonat, welche sich leicht durch Digerieren von frisch gefälltem Kupferkarbonat in Ammoniumkarbonatlösung und nachheriges Filtrieren herstellen lässt.

Arsenkupfer und Arsenbronze werden schwarz gefärbt mit den Arsenbeizen Seite 147 oder der alkoholischen Kupfernitratlösung (Seite 143).

Aluminiumbronze wird schwarz gefärbt am besten mit der alkoholischen Kupfernitratlösung von Bollert, Seite 143.

Phosphorbronze wird schwarz gefärbt am besten mit den Arsenbeizen (Seite 147) oder auch mit der alkoholischen Kupfernitratlösung (Seite 143).

Siliciumbronze wird am besten schwarz gefärbt mit den Arsenbeizen (Seite 147) oder der alkoholischen Kupfernitratlösung (Seite 143).

V. Färben des Eisens, Stahls etc.

a) Färben des Eisens, Stahls etc. im allgemeinen.

Sowohl die praktische als auch die künstlerische, besonders architektonische Verwendung des Eisens wird hauptsächlich behindert durch die Unbeständigkeit des Eisens an der Luft, durch die Leichtigkeit, mit welcher es an feuchter Luft sich oxydiert, wobei es sich mit dem unansehnlich gefärbten Oxydationsprodukt, dem gelbbraunen Eisenhydroxyd (Rost) bedeckt. Es steht das Eisen in dieser Beziehung im schärfsten Gegensatz zum Kupfer und den Kupferlegierungen, namentlich der Bronze, welche an der Luft durch Oxydation und Patinabildung ein immer schöneres Ansehen bekommt, ausserdem dabei nicht weiter leidet, während das Eisen durch die fortwährend nach innen vordringende Oxydation vollständig mit der Zeit den Zusammenhang und den metallischen Charakter verliert. Bei der Färbung des Eisens kommt also vor allem der Moment in Betracht, dass dieselbe zugleich ein Schutz gegen die Veränderung des Eisens sein muss, abgesehen davon, dass die Färbung das unansehnliche Grau dem Gusseisen z. B. benehmen und dekorativ wirken soll.

Um die genannten Zwecke zu erreichen, benutzt die Industrie dreierlei Wege, wonach man unterscheidet:

1. Die chemische Metallfärbung, sei es durch Metallüberzüge, sei es durch Erzeugung schützender Oxyde u. s. w., welche gegen den oxydierenden Einfluss der Atmosphärilien unempfindlich sind und dekorativ wirken.

2. Den Anstrich oder die Bemalung, teils zum Schutz, teils zur Dekoration, wobei die Gusswaren mit solchen Fetten oder harzigen Körpern, die einen Firnis bilden, in Verbindung mit haltbaren, metallischen oder nicht metallischen Farbpulvern überzogen werden.

Hiervon werden wir bei dem Abschnitte „Mechanische Metallfärbung“ handeln.

3. Den Glas- oder Emailleüberzug, welcher nicht in den Rahmen dieses Buches gehört.

Die beste chemische Metallfärbung des Eisens ist, ebenso wie bei dem Zink, die indirekte Metallfärbung, d. h. die Verkupferung. Diese sollte allen anderen Metallüberzügen, z. B.

dem Messing, Gold- oder Silberüberzug vorausgehen, und ist im Stande, das Eisen vollständig zu schützen und gewährt die Möglichkeit einer weitgehenden Farbennuancierung. Eine solide galvanische Verkupferung ist natürlich die Bedingung der Haltbarkeit. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die „galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung“ von H. Steinach und G. Buchner in Fischers Verlag.

Die direkte chemische Metallfärbung geschieht durch Erzeugung von schwarzen, blauen, braunen Oxyd- oder Schwefelverbindungen, welche die Gegenstände vor dem Rosten schützen, ihnen den Glanz benehmen (z. B. Gewehrläufe) oder dekorativ zu wirken bestimmt sind.

Man bewirkt dies:

1. Durch Erhitzen und Erzeugung der sogenannten Anlauffarben, besonders auf Stahlgegenständen, welche man dann an gewissen Stellen wieder entfernen kann, um Zeichnungen etc. hervorzubringen.

Man glaubte bisher, dass diese sog. Anlauffarben, welche beim Erhitzen des Stahles entstehen, ganz bestimmte Temperaturgrade zur Erzeugung erfordern, wie nachstehende Tabelle zeigt:

		Gebräuchlich für:
220° C.	blassgelbe Farbe . .	Lanzetten etc.;
232° C.	blasse Strohfarbe . .	Rasiermesser;
244° C.	goldgelbe Farbe . .	Federmesser;
256° C.	braune Färbung . .	Scheren und Meissel;
268° C.	Purpur-Farben . . .	Taschenmesser und Äxte;
280° C.	Purpur-Farben . . .	Tischmesser und grosse Scheren;
292° C.	Hellblau	Federn, Klingen;
296° C.	Indigoblau	Rohre, Sägeblätter;
320° C.	Dunkelblau bis Schwarz	grosse Sägeblätter.

Dies ist nach Turners Untersuchungen nicht ganz richtig. Durch entsprechend längeres Erhitzen kann die blaue Färbung bei einer Temperatur hervorgerufen werden, welche selbst unterhalb derjenigen liegt, die man sonst für nötig hält zur Erzeugung von Strohgelb. Ebenso kann durch einige Minuten langes Erhitzen die Strohfarbe bei einer Temperatur von 50° unter 221° erzeugt werden.

Turner hat eine Reihe bezüglicher Versuche angestellt, welche zeigen, dass die beim Anlassen des Stahls beobachteten Farben unter geeigneter Änderung der Versuchsbedingungen bei

weit höherer oder niederer Temperatur erhalten werden, als man für gewöhnlich zur Erzeugung einer bestimmten Färbung für nötig hält.

Die Färbungen lassen sich an gehärtetem, wie auch an ungehärtetem Stahl hervorrufen und auch an Schmiedeeisen oder Gusseisen ebensogut wie an Stahl. Diese Färbungen sind somit unabhängig von der Menge oder der Beschaffenheit des im Stahl vorhandenen Kohlenstoffs. (Siehe auch Seite 83 über Anlauffarben.)

2. Durch Einbrennen von Wachs, Russ etc. oder durch Erzeugung von Schwefelverbindungen auf der Eisenoberfläche.

3. Durch Ablagerung von Oxyden, welche mit Hilfe sauerstoffabgebender, als oxydierender Körper erzeugt werden.

Das Verzinken, Verzinnen des Eisens resp. Eisenbleches, sog. galvanisiertes Eisen, rechnen wir nicht zur Metallfärbung, weil dadurch nicht nur eine hauchdünne Färbung, sondern ein solider Metallüberzug hergestellt wird.

b) Besondere Methoden zum Färben des Eisens und Stahles etc.

1) **Färben des Eisens durch Metallüberzüge.** Die Bedeckung resp. Färbung des Eisens, insbesondere des Gusseisens mittelst anderer Metalle bildet ein reiches Feld für die Dekoration und den Schutz eiserner Objekte. Hierbei ist jedoch die Beschaffenheit des Gusseisens von grosser Wichtigkeit; da es sich bei allen metallischen Überzügen vor allem um die Herstellung einer möglichst vollkommenen Metallfläche handelt, so ist hierauf ein Hauptaugenmerk zu richten, da bei einem Körper wie bei dem Gusseisen, bei dessen Oberflächenzusammensetzung sich auch nicht metallische Elemente und Verbindungen beteiligen, sich in dieser Beziehung Schwierigkeiten einstellen. Der in jeder, auch der feinkörnigsten Gussware ausgeschiedene Kohlenstoff, der Graphit, wirkt hier ebenso störend, als die in den meisten Gusseisensorten nachweisbaren Kohlenstoff-Eisenverbindungen. Beide treten neben einem ziemlich metallischen Eisen auf und setzen die Metalltextur zusammen. An der Oberfläche treten sie ebenfalls auf und bedingen ein nicht ganz gleichmässiges Verhalten chemischen Einflüssen gegenüber, wie sie häufig bei der Herstellung von Metallüberzügen gebraucht werden. Man hat daher vielfach das Eisen auf mechanischem Wege mit Metallen überzogen durch Auftragen mit Bronzepulvern, um diesen Schwierigkeiten zu entgehen.

Um aber auf chemischem Wege das Eisen mit anderen Metallen zu überziehen, muss schon beim Herstellen des Gusseisens auf eine Gleichmässigkeit der Zusammensetzung desselben geachtet werden. Wie man das macht, gehört nicht in den Rahmen dieses Buches, aber es genügt zu sagen, dass das zu Metallüberzügen geeignete Eisen ebenso weit von der Qualität des graphitreichen, schaumigen, wie von der Qualität des halbierten Eisens entfert sein muss. Es muss eine Tendenz zu oktaëdrischer Krystallisation haben und möglichst reguläre Anhäufungen bei solcher Krystallisationsprobe zeigen. Dann ist es weich, wenig graphithaltig, von feiner gleichmässiger Textur. Über geeignetes Reinigen des Eisens zum Zwecke von Metallüberzügen siehe Seite 29. Obwohl man beim Eisen leicht durch Kontakt- oder Eintauchverfahren dünne Metallüberzüge zwecks der Färbung herstellen kann, siehe Seite 39 u. f., so empfiehlt es sich aber der Dauerhaftigkeit halber, hier sich der galvanischen Niederschläge zu bedienen*), vor allem des Verkupferns im alkalischen Kupferbade, auf welche Kupferschichte man dann leicht und dauerhaft vermessingen, vergolden, versilbern etc. kann.

Die Herstellung transparenter, auf der chemischen Veränderung des Gusseisens beruhender Färbungen geschieht leicht durch die Hitze, das sogenannte Anlaufenlassen und Braunmachen des Gusseisens. Indem man die fertigen Waren erhitzt, laufen sie je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer der Einwirkung derselben, in braunen, roten, blauen Farben an, denen man dann durch Überziehen mit Firnissen eine gewisse Haltbarkeit geben kann. Bei richtiger Ausführung stehen derartige Effekte in der Echtheit und Solidität der Färbung der Bronzepatina nicht nach. Lässt man z. B. an schweren Güssen, Kandelabern, Geländern, Säulen etc. einzelne Glieder blank anlaufen, während andere matt und dunkel gelassen werden, so erhält man zwar dunkle, aber doch fein und geschmackvoll aussehende Effekte.

2. **Anlauffarben oder Anlassen.** (Siehe auch Seite 83 bei Anlauffarben.) Hier kommen vorzugsweise 3 Farben in Betracht: Safrangelb, Rot und Blau. Man weicht jedoch in vielen Fällen auch von diesen Farben ab und wählt sich eine Zwischenfarbe, je nach der Beschaffenheit des Werkzeuges oder des zu härtenden Gegenstandes, je nachdem eine spitze oder stumpfe Schneide vor-

*) Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung von H. Steinach & G. Buchner, Berlin, S. Fischers Verlag.

handen, oder ob dieselbe auf Stahl, Eisen, Messing oder Holz verwendet werden soll.

Jeder abgekühlte Stahl muss vor dem Anlaufen weiss sein. Um dies schon durch das Abkühlen zu Stande zu bringen, bestreicht man ihn vor dem Glühen in gut warmem Zustande mit Seife. Grössere Stahlteile, welche man nicht in der Zange anlassen kann und welche auch durch und durch gleiche Härte haben müssen, werden auf folgende Weise angelassen. Man erwärmt in einem Blechkasten über starkem Kohlenfeuer Sand beinahe bis zur Glühhitze, sorgt aber zugleich durch öfteres Umrühren dafür, dass er gleichmässig warm wird, worauf man die anzulaufenden Gegenstände hineinlegt, jedoch so, dass man immer eine helle Fläche sehen kann, um die auftretenden Farben erkennen zu können.

Metallbäder zum Anlassen des Stahles.

In das geschmolzene Metall wird der glasharte Stahl so lange eingetaucht, bis er die Temperatur des Metallbades angenommen hat. Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Metallbäder, wie sie sich für das Anlassen schneidender Stahlinstrumente erfahrungsgemäss zweckmässig erwiesen haben. Im allgemeinen giebt man die gelbe Anlauffarbe Werkzeugen, welche sehr hart bleiben sollen, mithin allen zur Bearbeitung des Eisens und von harten Gesteinen dienenden, dann Rasiermessern, chirurgischen Instrumenten, Grabsticheln, Stempeln, Zieheisen etc.; die purpurrote Farbe meist den Werkzeugen zur Holzbearbeitung, die violette bis dunkelblaue Farbe erhalten Gegenstände, die zugleich Elastizität (Federhärte) besitzen sollen, wie Uhrfedern, Klingen, Sensen, Sicheln, Hand- und Lochsägen.

Namen des Instruments	Metallbad		Schmelzpunkt °C.	Anlauffarbe
	Blei	Zinn		
Lanzetten	7	4	220	kaum blassgelb
Rasiermesser	8	4	228	blassgelb bis hochgelb
Federmesser	$8^1/_2$	4	232	strohgelb
Scheren	14	4	254	braun
Äxte, Hobeleisen, Taschenmesser	19	4	265	purpurfarbig
Klingen, Uhrfedern	48	4	288	hellblau
Dolche, Bohrer, feine Sägen	50	2	292	dunkelblau
Hand- und Lochsägen	In kochendem Leinöl		316	schwarzblau

Nach den Mitteilungen der polytechnischen Gesellschaft in Berlin werden behufs Blauanlassen von kleineren Stahlblechgegenständen dieselben in eine flüssige Legierung von 25 Teilen Blei und 1 Teil Zinn, welche bei dem zum Blauanlassen erforderlichen Wärmegrad schmilzt, getaucht. Auch kann an Stelle der Legierung ein auf die nötige Temperatur erhitztes Sandbad treten (dunkelblau 300 ° C., blassblau 248 ° C.), welches auf dieser Temperatur erhalten wird.

Erhitztes Eisen mit Leinöl bestrichen und wieder erhitzt, giebt einen festhaftenden, braunen, glänzenden Überzug.

Blauanlassen und stellenweises Blankbeizen von eisernen Ständern, Schildern, Klingen etc. behufs Herstellung von Verzierungen, Zeichnungen etc. Das geschliffene und fein polierte Arbeitsstück lasse man nach dem „Metallarbeiter“ am besten über einer starken eisernen Platte, welche glühend gemacht wird, gleichmässig blau an. Um die Gleichmässigkeit zu erzielen, darf man das Arbeitsstück nicht unmittelbar auf die Platte legen, sondern muss es in einiger Entfernung davon halten. Ist das Einlassen geschehen, welches um so schöner und haltbarer ausfällt, je besseres und dichteres Eisenmaterial verwendet ist, so werden die Stellen, welche blau bleiben sollen, mit beliebigem Lack gedeckt, den man trocknen lässt. Darauf giesst man über das Ganze erwärmten Weinessig, wodurch die nicht gedeckten Stellen sofort blank erscheinen. Wendet man den Weinessig kalt an, so muss er etwa 5 Minuten wirken. Man erzielt dann aber auch kein glänzendes, sondern ein mattes Weiss. Nach dem Übergiessen mit Weinessig taucht man das Stück in kaltes Wasser. Der aufgetragene Lack wird hierauf leicht entfernt. Bei dieser Methode behalten die blanken Stellen ihren Strich und haben noch sehr hohen Glanz.

Blaumachen kleiner Gegenstände aus Eisen nach F. W. Stange.

Man nimmt eine Trommel, wie man sie beim Kaffeebrennen braucht, füllt dieselbe bis $^1/_3$ oder $^1/_2$ ihres Raumgehaltes und verfährt dann ganz so, wie beim Kaffeebrennen, indem man die Trommel über freiem Feuer solange dreht, bis die gewünschte Farbe zum Vorschein kommt, wovon man sich durch öfteres Nachsehen überzeugen muss. Man darf nur Gegenstände von gleicher Grösse in die Trommel schütten, weil bei verschiedener Grösse die grösseren erst dann blau werden, wenn die kleineren,

ihres geringen Körperinhaltes wegen und demzufolge leichter erhitzt, das Stadium des Blauwerdens überschritten haben.

Kleine, eiserne, tiefschwarze Massenartikel werden nach dem „Metallarbeiter" hergestellt, indem man die Farbe durch Erhitzen in mit Leinöl getränkten Sägespänen hervorruft. Zu diesem Zwecke benützt man eine eiserne Trommel, welche Ähnlichkeit mit einer Kaffeetrommel hat. Dieselbe besteht aus einem cylindrischen Rumpfe, an dessen einem Ende ein glatter Boden mit Wrange sich befindet. Am anderen Ende ist ein Trichter, in dessen Mitte sich eine Füllöffnung befindet, aufgefalzt. In den Rumpf sind starke eiserne Stifte eingenietet, um eine tüchtige Verteilung des Inhalts hervorzubringen. Diese Trommel wird bei der Benützung in wagrechter Lage über Kohlen- oder Gasfeuerung langsam gedreht. Das Färbemittel besteht aus 10 Teilen trockenen Sägespänen und 1 Teil Leinöl, innig miteinander vermengt. Diese geölten Späne werden in die Trommel zu den zu schwärzenden Gegenständen geschüttet und während des Drehens der Hitze ausgesetzt. Durch die Wärme kommen die Späne zur Verbrennung und entwickeln durch das Öl einen starken Rauch, welcher aus der Trommel nicht sofort entweichen kann, sondern nur langsam durch die Trichteröffnung abzieht. Dieser Rauch überzieht die Gegenstände mit einer nicht zu entfernenden Schichte, resp. tiefschwarzen Farbe. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Gegenstände nicht zu lange der Hitze ausgesetzt sind, da nach dem Schwarz eine graue Farbe hervortritt. Es ist daher notwendig, von Zeit zu Zeit mittelst einer kleinen Schippe die Artikel auf ihre Farbe zu prüfen. Ist die richtige Farbe vorhanden, so wird die Trommel schnell entleert und der Inhalt derselben auf ein Blech zum Abkühlen ausgebreitet.

3. Herstellung einer blauen und braunen Bronzierung auf Eisen und Stahl.

a) Blaue Bronzierung.

Man bereitet zuerst ein Sandbad von dem Umfange des zu bronzierenden Gegenstandes, reinigt dann letzteren von allen fetten Teilen und taucht in Essig. Nachdem die Oberfläche des Gegenstandes gut abgewischt und trocken geworden ist, bestreicht man denselben mit einem mit Salzsäure befeuchteten leinenen Lappen; wenn dieser Überzug etwa $^1/_4$ Stunde getrocknet ist, wird der Gegenstand in das Sandbad gelegt. Von Zeit zu Zeit entblösst

man den Gegenstand an einer kleinen Stelle, um den Augenblick wahrnehmen zu können, in welchem die Oberfläche die schönste blaue Farbe zeigt; ist dies erreicht, so muss der Gegenstand aus dem Sandbad genommen und trocken abgewischt werden.

b) Braune Bronzierung.

Bestreicht man die wie beschrieben erhaltene blaue Bronzierung mit einem leinenen, mit Baumöl getränkten Lappen, so verwandelt sich die blaue Färbung in eine braune.

4. **Ein glänzendes Schwarz** erhält man durch Auftragen einer Lösung von Schwefel in Terpentingeist, die durch Kochen auf dem Wasserbade hergestellt wird. Nach dem Verdunsten des Terpentingeistes bleibt auf dem Eisen eine dünne Schicht Schwefel zurück, die sich mit dem Metalle innig vereinigt, wenn man den Gegenstand erhitzt.

Ein gleichfalls glänzendes Schwarz erhält man, wenn man die Eisenwaren entfettet, beizt, nach dem Trocknen mit Leinöl überzieht und bei Dunkelrotglut einbrennt; unterlässt man das Beizen, so muss das Überziehen mit Leinöl und das Einbrennen 2 bis 3 mal wiederholt werden. Nach Meritens erhält man ein glänzendes Schwarz auf Eisen, wenn man die Gegenstände als Anode in auf 70° C. erwärmtes, destilliertes Wasser bringt und als Kathode in eine Eisenplatte einhängt. Es bildet sich eine Schicht von Eisenoxydoxydul, die Langbein aber in festhaftendem Zustande nur auf Schmiedeisen, nicht aber auf Gusseisen erhalten konnte.

Der Glanz trat erst nach Überbürsten mit einer weichen, auf Wachs abgezogenen Bürste hervor. Der Strom, den man in das Bad leitet, darf nur eben so stark sein, dass er das Wasser ohne merkliche Gasentwickelung zersetzt.

5. **Grauschwarze Färbung auf Eisen, Stahl, Stahlblech etc.**

Man verkupfert das Eisen durch Eintauchen in eine geeignete Kupferlösung (s. S. 42 u. f.) und legt dann nach dem vorherigen Abspülen in eine verdünnte Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium.

Die Färbung ist matt grauschwarz.

6. **Tiefschwarze Färbung von Eisen, Stahl, Stahlblech etc.**

Nach Georg Buchner erhält man schöne festhaftende, glänzende, tiefschwarze Färbung, wenn man den betreffenden Gegenstand mit Schwefelbalsam (Balsam sulfuris terebinth. des Handels) bestreicht, bei gelinder Wärme eintrocknen lässt, z. B.

über einem Kohlenfeuer und dann stark erhitzt, jedoch mit der Vorsicht, dass der Schwefelbalsamüberzug, ohne mit Flamme zu brennen, nur verkohlt. Wie auf der Oberfläche der Schwefelbalsam unter Flammenbildung abbrennt, entstehen Flecken. Bei richtiger Handhabung erhält man schöne Resultate. Am besten nimmt man die Erhitzung in einer Muffel vor.

Schwarzfärben von Eisen. Um eiserne Gegenstände schwarzbraun bis schwarz zu färben, verfährt man wie folgt: Die rein gebeizten und entfetteten Gegenstände werden in eine 10 prozentige Lösung von doppelchromsaurem Kali getaucht, an der Luft getrocknet und schliesslich über ein offenes, lebhaft glühendes, nicht russendes Kohlenfeuer zwei Minuten lang gehalten. Die erste Färbung ist gewöhnlich schwarzbraun; wiederholt man aber dieses Verfahren mehrmals, so erhält man einen rein schwarzen Ton. Besondere Aufmerksamkeit ist der Entfettung zuzuwenden, da sonst die fetten Stellen von der Flüssigkeit nicht benetzt werden und die erzielte Färbung ungleichmässig wird. Die Entfettung ist mit Benzin vorzunehmen, worauf die Gegenstände mit den Fingern nicht mehr berührt werden dürfen. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1898, S. 210.)

Eisen wird blau gefärbt, wenn man es in vollständig blankem Zustande in eine Lösung von 140 Gramm unterschwefligsaurem Natrium in 1 Liter Wasser, gemischt mit einer Lösung von 35 Gramm Bleizucker in 1 Liter Wasser, hineinlegt. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1898, S. 28.)

7. **Braunschwarzer Überzug mit Bronzeschiller** wird erhalten, wenn man die blanken Eisengegenstände erwärmt und mit einer konzentrierten Lösung von doppelchromsaurem Kali überpinselt, die getrockneten Waren über Holzkohlenfeuer erhitzt und abwäscht, bis das Wasser nicht mehr gelb gefärbt abläuft. Die Operationen sind noch 2 bis 3 mal zu wiederholen. Einen ähnlichen Überzug erhält man durch Erhitzen der Eisenwaren mit einer Lösung von 10 Gewichtsteilen Eisenvitriol und 1 Gewichtsteil Salmiak in Wasser.

8. **Ein silberähnliches Aussehen** mit hohem Glanze lässt sich polierten, gut entfetteten Eisenflächen beibringen, wenn man dieselben mit der nachstehend beschriebenen Lösung übergeht:

40 Gramm Chlorantimon, 10 Gramm pulverisierte arsenige Säure, 80 Gramm geschlemmter Blutstein werden mit 1 Liter Alkohol von 90 % auf dem Wasserbade

$^1/_2$ Stunde gelinde erwärmt; es erfolgt teilweise Lösung, in welche man Baumwollenläppchen taucht und damit die Eisenteile unter Anwendung eines leichten Druckes übergeht.

Graue bis schwarze Metallbeize auf Eisen und Stahl. Nach den neuesten Erfindungen und Erfahrungen (durch Pharm. Zentralhalle) erhält man ein solches Präparat durch Lösen von 1 Teil Wismuthchlorid, 2 Teilen Quecksilberchlorid, 1 Teil Kupferchlorid in 6 Teilen Salzsäure, 5 Teilen Alkohol und 50 Teilen Wasser. Der zu schwärzende stählerne oder eiserne Gegenstand wird zunächst vollständig rein und fettfrei gemacht, sodann die Lösung mittelst Bürste aufgetragen, event. wird der Gegenstand getaucht. Nach dem Trocknen wird der Gegenstand eine halbe Stunde lang in siedendes Wasser getaucht. Bei dunkler gewünschter Färbung wird das Verfahren wiederholt. Nach dem Abtrocknen wird sogleich mit der Wachsbürste behandelt.

Schwarzfärben von kleinen Eisenteilen. Nach Georg Buchner streicht man auf die schwach angewärmten kleinen Metallteile mit dem Pinsel eine Lösung von 70 Teile Kupfernitrat in 30 Teile Weingeist auf, bringt dieselben dann auf ein Eisenblech und erwärmt. Es bildet sich nach Zersetzung des Kupfernitrats ein schwarzer Überzug von Kupferoxyd, der, nach dem Erkalten abgerieben, eine festhaftende graue Färbung auf den Eisenteilen hinterlässt. Durch öfteres Wiederholen des Prozesses gelingt es leicht, eine schöne Schwarzfärbung zu erzielen. Besonders schöne Töne erzielt man auf diese Weise auf kompakten Eisenteilen, doch wird auch Eisenblech sehr hübsch gefärbt. Nimmt man statt einer Kupfernitratlösung eine weingeistige Mangannitratlösung, so erhält man schöne bronzefarbige Töne. Durch Mischen beider Lösungen erhält man verschiedene Färbungen.

Ein **Färbeverfahren** für **Eisen** und **Stahl,** welches auch vornehmlich als Rostschutz wirken soll, rührt von den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. her. Nach der 1. Patentbeschreibung sollen die Eisengegenstände mit einer wässerigen Lösung von Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure bestrichen werden, während die Zusatzpatentschrift die Anwendung des Wassers vermieden sehen will und Lösungen der erwähnten Säuren in Alkohol am besten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Öl vorschreibt. Hierbei verläuft die Reaktion langsamer als bei Anwesenheit von Wasser.

Zur Hervorbringung **nielloartiger Verzierungen** auf **Eisen** und **Stahl** werden nach A. Renggli-Biel (Schweiz) die fein

polierten Objekte mit einer blauschwarzen bis schwarzen Anlauffarbe versehen, indem der Gegenstand durch eine gleichmässige Erwärmung mit Gas oder Kohlen dunkelblau angelassen und dann in Öl getaucht wird. Durch Aufdruck eines säurebeständigen Deckgrundes wird die gewünschte Zeichnung auf dem Objekte angebracht, worauf die nicht gedeckten Stellen mit starker Salzsäure bis zum Erscheinen des blanken Metalles blosgelegt werden. Dieses wird nunmehr in üblicher Weise versilbert, vernickelt, vergoldet etc. und endlich die Entfernung des Deckgrundes bewerkstelligt.

9. **Schwarzer Überzug auf Eisen** nach Thirault mittelst einer vollkommen anhaftenden Schichte von Eisenoxyduloxyd, welches durch folgende Operationen erreicht wird:

1. Man erzeugt auf der Oberfläche des Schmiedeeisens (oder Stahl) eine anhaftende Schichte von Eisenoxyd.

2. Man verwandelt das so gebildete Oxyd unter dem Einflusse des Wassers bei einer hohen Temperatur (90—100° C.) in das schwarze Oxyd.

3. Man wiederholt die Operation, bis die schwarze Schichte hinreichend dick und anhaftend ist.

4. Man taucht die Gegenstände in ein Bad lauwarmen Wassers, um das Schmiedeeisen (oder den Stahl) von den seiner Oberfläche anhaftenden, sauren oder salzigen Teilen zu reinigen, wonach man die Gegenstände mit einer schwachen Schichte Olivenöl überzieht. An Präparaten werden angewendet:

1. 250 Gramm Quecksilberchlorid, 250 Gramm Salmiak, 5 Liter Wasser; man löst auf, lässt absetzen, dekantiert oder filtriert und bewahrt die Flüssigkeit in Glasflaschen auf.

2. 750 Gramm flüssiges Eisenchlorid von 30° Bé, 50 Gramm Kupfervitriol, 200 Gramm Salpetersäure von 36° Bé, 300 Gramm Alkohol, 10 Liter Wasser.

3. 100 Gramm flüssiges Eisenchlorid von 30° Bé, 300 Gramm trockenes Eisenchlorid, 50 Gramm Salpetersäure von 36° Bé, 900 Gramm Alkohol, 10 Liter Wasser.

Ph. Hess teilt über Brünieren und Schwarzfärben des Eisens folgendes mit:

Die heute noch fast ausschliesslich verwendeten älteren Brünierungsmethoden laufen durchweg auf die Bildung einer künstlichen Rostschicht hinaus und erfordern insgesamt eine ziemlich langwierige Behandlung der Eisenflächen. Ein dem technischen

und administrativen Militärcomité in Wien vorgelegter brünierter Maschinenbestandteil zeigte ein von den sonst üblichen brünierten Flächen abweichendes Aussehen; er war schwarz, mit graphitartigem Glanze an der Oberfläche und besass eine gut haftende Schutzschicht, welche unter der Behandlung mit metallenen Kratzbürsten keinen Schaden litt. Die Schutzdecke bestand nach der chemischen Untersuchung aus Eisenoxyduloxyd. Das Aufbringen dieser Verbindung auf die Eisenfläche kann nun auf verschiedene Art erfolgen. Man kann die Eisenfläche mit Leinöl bestreichen und dann erhitzen, wobei, wie es scheint, neben ausgeschiedenem Kohlenstoff als wesentliche Schutzschicht Eisenoxyduloxyd gebildet wird. Für Bestandteile, die eine Erhitzung nicht zulassen, oder eine solche schwer vertragen, lässt sich nach Thirault's Methode die genannte Schutzschicht auch dadurch aufbringen, dass man auf dem Eisen eine gleichförmige Schicht von Rost (Eisenoxydhydrat) erzeugt und diesen durch Eintauchen in heisses Wasser (von 80—100° C.) in Eisenoxyduloxyd überführt.

Nach Versuchen, welche d. Verf. hierüber anstellte, gelingt eine solche Brünierung noch rascher, wenn man den Eisenkörper in eine angesäuerte Lösung von Eisenchlorid taucht und darin einige Zeit verweilen lässt. Es bildet sich eine schwarze Haut von Eisenoxyduloxyd, welche beim Eintauchen in heisses Wasser sich an die Eisenmasse fest anlegt und nach dem Abtrocknen mit Leinöl oder Wachs eingerieben werden kann. Die Bildung der Eisenoxyduloxydschichte geschieht in den letztgenannten Fällen unter dem reduzierenden Einflusse des Eisens auf das Eisenoxyd und seine Salze.

Die Vorteile dieser Eisenoxyduloxyd-Brünierung bestehen darin, dass sie rascher herzustellen ist, als die Eisenoxyd-Brünierung und dass sie sich zum Eisen selbst günstiger verhalten soll als die letztere. Versuche im Kleinen lehren indessen, dass auch bei der neuen Brünierung das Eisen unter ungünstigen Umständen etwas rostet, wobei jedoch der Rost durch Kratzbürsten leicht beseitigt werden kann, ohne die Brünierung selbst zu verletzen. Ein Rosten des Eisens unter der Brünierung, so wie es bei der alten Brünierung leicht vorkommt, wobei die Schutzdecke sich abblättert und abhebt, ist bei der Eisenoxyduloxyd-Brünierung noch nicht beobachtet worden.

10. **Zur Erzeugung einer sehr schönen, glänzend blauschwarzen, dauerhaften Rostschutzdecke auf Eisen** empfiehlt Ph. Hess die Anwendung des Schwefelkupfers.

Die gut gereinigten Eisenteile werden wenige Minuten lang in eine Kupfervitriollösung gehängt, so dass sich eine zarte Haut von Kupfer auf der Oberfläche bildet; schwenkt man die mit Wasser abgespülten Stücke dann wenige Minuten in einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so erhalten sie einen blauschwarzen Überzug von Schwefelkupfer, welcher bekanntermassen an der Luft und im Wasser gleich beständig ist. Die schwarze Fläche kann gleich mit Wasser abgespült, mit Lappen oder Fliesspapier abgetrocknet und sofort mit dem Polierholze poliert werden; sie besitzt einen stahlblauen Schimmer, adhärirt sehr gut am Eisen, verträgt die Behandlung mit der Kratzbürste und schützt in ganz befriedigender Weise vor dem Rosten.

11. Verfahren, um Eisen mit bronzefarbenen Oxydüberzügen zu versehen.

L. Mayer schildert die Nachteile der bis jetzt bekannten Bronzierungs- oder Brünierungsverfahren. Durch Bestreichen von Eisen mit sauren Kupfer- oder Eisenlösungen, Eintrocknenlassen derselben an der Luft, Abbürsten des auf diese Weise gebildeten Rostes und mehrmaliges Wiederholen dieser Operation erhält man nur einen licht- oder dunkelrotbraunen Rostüberzug auf Eisengegenständen. Die Methoden, durch welche eine Eisenoxyduloxydschicht auf dem Eisen erzeugt wird, wie z. B. das Erhitzen von Eisengegenständen in überhitztem Wasserdampf, haben den Nachteil, dass sich diese Schicht bald vom Eisen abblättert und dann das Rosten ermöglicht wird. Auch durch Eintauchen in Kupferlösungen oder auf galvanischem Wege können solche Eisengegenstände mit einem Überzuge versehen werden. Dieser blättert aber ebenfalls, wenn die Oberfläche des Eisens nicht ganz blank geputzt war, wieder los, wenn das Metall feuchter Luft ausgesetzt wird.

Er empfiehlt folgendes Verfahren, um besonders für kunstgewerbliche Zwecke Eisenwaren mit einem bronzefarbenen Oxydüberzuge zu versehen, der ziemlich gut jedem Feuchtigkeitseinflusse widersteht.

Man setzt die blank geputzten und entfetteten Gegenstände den Dämpfen eines erhitzten Gemenges von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure 2—5 Minuten hindurch aus und erhitzt sie dann auf eine Temperatur von 300—350° solange, bis die

Bronzefarbe auf den Gegenständen sichtbar wird. Nach dem Abkühlen werden die Gegenstände am besten mit Vaseline gut eingerieben und noch einmal so lange erhitzt, bis dieses sich zu zersetzen beginnt. Das Anreiben mit Vaseline wird dann nach dem Abkühlen nochmals wiederholt. Auf die beschriebene Weise erhält man lichtrotbraune Töne. Wird aber der Salz-Salpetersäure Essigsäure zugemischt, so kann man eine schöne bronzegelbe Färbung erhalten, und durch verschiedene Mischungen der Säuren kann man alle möglichen Färbungen der Oxydüberzüge von dunkelrotbraun bis lichtbronzegelb auf Eisen erzeugen.

Stäbe, welche auf diese Weise bronziert worden waren, haben sich nach Angabe des Verfassers, obwohl sie 10 Monate lang der Laboratoriumsluft ausgesetzt waren, nicht im geringsten verändert.

12. **Damaststahl.** Der Damast-, auch damascener Stahl ist keine besondere Art von Stahl, sondern ein Gemenge innig miteinander verschweisster Stahl- und Eisenteile. Er erhält durch das Beizen seiner sorgfältig von Fett gereinigten, blank gefeilten und geschliffenen Oberfläche mit einer schwachsauren Flüssigkeit (z. B. einer Mischung von 1 Teil Salpetersäure und 30 Teilen Essig) eigentümliche, aus helleren und dunkleren Linien zusammengesetzte Zeichnungen (Damast, Damascierung), welche eine gewisse Regelmässigkeit zeigen, wenn die Anordnung der neben einander liegenden Stahl- und Eisenteile auf eine regelmässige Art bewirkt worden war.

Damascierung des Eisens und Stahls mit Platin nach Prechtl. Man nimmt mehrere dünne Stahlbleche, oder auch abwechselnd Stahl- und Eisenbleche, umwindet ein jedes mit einem Platindraht und legt sie übereinander, indem sie mit einem dickeren Stahldrahte fest umwickelt werden, sodass des letzteren Windungen sich berühren, um auf diese Art von aussen noch eine hinreichend dicke Lage von Stahl zu geben, von welcher ein Teil bei Schnittgegenständen die Schneide zu bilden hat. Das ganze wird nun zusammengeschweisst, am besten mit Anwendung von Borax. Die so erhaltene Metallmasse kann nun beliebig weiter verarbeitet werden. Lässt man den fertigen Gegenstand blau anlaufen, oder brüniert man ihn, so tritt der glänzend weisse Platindamast auf blauem oder braunem Grunde hervor. Statt Platin lassen sich auch andere strengflüssige Metalle, z. B. Nickel, verwenden.

13. **Dunkelblaue Färbung auf Eisen und Stahl.** Zu diesem Zwecke bringt man die blanken Eisengegenstände in eine Flüssigkeit, bestehend aus:

140 Gramm unterschwefligsaurem Natron,
35 „ essigsaurem Blei,
2 Liter Wasser.

Man löst zuvor jedes Salz für sich in 1 Liter Wasser. Die gemischten Lösungen werden langsam zum Sieden erhitzt, wobei die darin befindlichen Gegenstände aus Eisen blau anlaufen. Man nimmt sie aus der Flüssigkeit, trocknet ab und lässt noch einige Stunden an einem warmen Orte stehen.

Taucht man kleine Gegenstände von Schmiede- oder Gusseisen in geschmolzenen Schwefel, dem etwas Russ beigemengt ist, so bildet sich ein Überzug von Schwefeleisen, welcher durch Abreiben schöne Politur erhält.

14. **Das Bronzieren, Brünieren und Graumachen der Gewehrläufe** nach F. O. Schmidt und C. Martin. Die Läufe von Gewehren, die nicht täglich in Gebrauch genommen werden, aber die man nicht so oft putzen will, versieht man mit dünnen Überzügen, die gegen den Rost schützen und die man durch eine absichtliche, oberflächliche Oxydation des Eisens erzeugt.

Durch das Blaumachen erhält der Flintenlauf eine bläuliche Farbe, welche die Büchsenmacher Wasserfarbe nennen. Um das Rohr blau zu machen, wird dasselbe vorerst bis zu einem gewissen Grade erhitzt, worauf man es in hölzerne Zangen legt, die in den Schraubstock gespannt werden. Mit Blutstein wird das Rohr dann so lange abgerieben, bis es die gewünschte Farbe erhalten hat.

Um dem Rohr eine aschgraue Farbe zu geben, verfährt man auf folgende Weise:

Vorerst wird das Rohr gut poliert und dann mit Olivenöl abgerieben, worauf man es mit Asche bestreut und in ein Holzkohlenfeuer bringt. Das Rohr wird in kurzer Zeit schwarz, nimmt aber später die weissliche Farbe der Asche an, worauf es aus dem Feuer gezogen und abgekühlt wird. Nachdem man es noch abgewischt und leicht mit Olivenöl abgerieben hat, ist die Operation beendet. Als Asche verwendet man gesiebte Asche von hartem Holze.

Um dem Rohre eine bräunliche Farbe zu geben, bedient man sich eines Stückes Spiessglanzbutter, die auf folgende Weise angewendet wird:

Man nimmt 4 Gramm Spiessglanzbutter (Antimonchlorür) und 12 Gramm Olivenöl und erwärmt das Ganze, bis sich beide Substanzen vollkommen mit einander vermischt haben, worauf die Mischung mit einem leichten Leinenlappen leicht auf das Rohr gerieben wird. Nach Verlauf von 24 Stunden ist das Rohr mit einem roten Roste überzogen, den man, nachdem das Rohr eingeölt worden ist, wegwischt. Das Einreiben und Abwischen wird so oft wiederholt, bis die Farben glatt, gleichmässig und gut braun sind. Um dem Rohre diese braunrote Farbe zu geben, braucht man eine Zeit von 10—12 Tagen, und zwar geht die Operation bei kalter Temperatur langsamer als bei warmer von statten.

Zum Bräunen der Rohre wendet man auch 14 Teile Salpetersäure, 28 Teile Weingeist, 56 Teile Kupfervitriol, 200 Teile Wasser, 2 Teile Eisenfeilspäne an, welche Substanzen zusammengemischt werden. Die Mischung muss nach der Lösung des Kupfervitriols 2 bis 3 Tage stehen bleiben, bis sie zum Gebrauche geeignet ist. Bevor man die erhaltene Lösung zum Brünieren des Rohres anwendet, muss es gut gereinigt und an seinen Öffnungen dicht verschlossen werden.

Man trägt die Lösung mit einem reinen leinenen Lappen oder einem Schwamm auf, wobei man darauf sieht, dass alle Teile des Rohres überzogen werden.

Hierauf setzt man das Rohr während 24 Stunden der Luft aus. Nach Verlauf dieser Zeit reibt man es mit einer harten Bürste ab, um alles überschüssige, auf der Oberfläche des Rohres gebildete Oxyd zu entfernen. Diese Operation muss noch einmal, oder noch 2 mal wiederholt werden, wenn nach dem zweiten Auftragen das Rohr noch keine vollkommen braune Farbe erhalten hat. Hierauf wird das Rohr abgerieben, sorgfältig abgewischt und in kochendes Wasser getaucht, das ein wenig Alkali (Soda) enthält, um noch am Rohr anhaftende Säure zu entfernen. Sobald das Rohr aus dem Wasser gezogen und vollkommen trocken ist, reibt man es sanft mit einem Polierholze aus hartem Holze ab und erwärmt es bis zur Temperatur des siedenden Wassers, worauf man einen Firnis auf das Rohr aufträgt, der aus einer mit etwas Drachenblut versetzter spirituöser Schellacklösung besteht. Sobald der Lack vollkommen trocken geworden ist, reibt man ihn mit einem Polierstahle ab, um der Oberfläche einen angenehmen Glanz zu geben.

Um ein aus Eisen bestehendes Rohr zu bräunen, muss nach anderer Angabe vorher die Oberfläche des Laufes gut abgeschmirgelt werden, und vor dem Bräunen verschliesst man oben und unten die Öffnungen des Laufes mit einem Stück Holz, das zugleich beim Brünieren zum Angreifen dient. Das Rohr wird mit Werg und Asche abgerieben, um es vom Fett zu reinigen.

Die zum Bräunen verwendete Flüssigkeit stellt man durch Auflösen von 15 Gramm Kupfervitriol in $^1/_8$ Liter Wasser dar, welcher Lösung 30 Gramm Salpetersäure und 20 Gramm Weingeist zugefügt werden. Diese Lösung wird mittelst eines Schwammes schwach aufgetragen, 3—4 Stunden später ist alsdann die Oberfläche des Laufes mit einem feinen Roste überzogen. Sobald der erste Anstrich vollkommen trocken geworden ist, entfernt man mit einer aus ganz feinem Drahte angefertigten Kratzbürste den Rost, was zu gleicher Zeit dem Rohre Glanz giebt. Hierauf bürstet man das Rohr mit einer harten Borstenbürste und wiederholt das angegebene Verfahren täglich 2—3 mal; nach Verlauf von 2—3 Tagen hat dann das Rohr eine schöne, glänzende Brünierung erhalten. Um eine nachträgliche weitere Einwirkung von noch anhaftenden Spuren der Brünierungsflüssigkeit zu verhindern, spült man den Lauf mit siedendem Wasser ab, reibt ihn mit einem wollenen Lappen ab und fettet schwach mit Olivenöl.

Um einen damascierten Lauf zu brünieren, wird derselbe ebenso vor dem Auftragen der Komposition, wie in der vorhergehenden Vorschrift erwähnt worden ist, behandelt. Diese Komposition selber stellt man dar, indem man 8 Gramm Kupfervitriol in 1 Liter Wasser löst, welcher Lösung man noch 30 Gramm Salpetersäure, 2 Gramm Salzsäure und 30 Gramm Weingeist zufügt. Die fertig gestellte Komposition lässt man einige Tage stehen, bevor man sie verwendet.

Um Damastläufe schwarz zu machen, ist es nötig, dass der dazu bestimmte Lauf ganz fein poliert ist. Der Lauf wird alsdann mittelst eines wollenen Lappens mit einer ganz dünnen Schicht Baumöl überzogen und dann überall mit Asche aus hartem Holze gepudert. Hierauf lässt man den Lauf auf glühenden Kohlen schwarz anlaufen, worauf er vom Feuer weggezogen wird, um ihn erkalten zu lassen. Nach dem Erkalten des Laufes schüttet man in $^1/_2$ Liter Wasser einige Tropfen Schwefelsäure und streicht hiermit den Lauf an, worauf er schnell mit Werg oder grober Leinwand und Wasser abgewaschen wird. Bei dem auf diese Weise

behandelten Damastlauf werden die Stahlstellen weiss, während die Eisenstellen schwarz auftreten. Nach vollendeter Operation wird der Lauf sorgfältig trocken und zuletzt mit Öl abgerieben.

Um den Damast auf der Oberfläche des Laufes erhaben zu beizen, muss der Lauf an seinen Öffnungen mit Korkstopfen gut verschlossen und von Fett gereinigt werden. Der Lauf wird alsdann in einen entsprechend langen mit Pech ausgegossenen Kasten gelegt und über ihn 1 Liter Wasser gegossen, dem man zuvor 30 Gramm Salzsäure beigemischt hatte. In diesem Wasser lässt man den Lauf 3 bis 4 Stunden liegen, worauf er aus dem Kasten genommen, mit Wasser abgewaschen und mit feiner Tripelerde und Werg abgerieben und gut getrocknet wird. Alsdann fettet man mit Öl und erwärmt auf Kohlenfeuer. Infolge dieser Operation treten die Stahlstellen hervor, da die Eisenstellen vom Ätzwasser angegriffen wurden.

Brünieren der Gewehrläufe mittelst Zinkchlorides nach C. Lintner. Man bringt Zink in ein Glaskölbchen und übergiesst es mit nicht zu starker Salzsäure; nachdem bei gewöhnlicher Temperatur die Wasserstoffgasentwickelung aufgehört hat, erwärmt man die Mischung bis zum Kochen. Sollte alles Zink sich aufgelöst haben, so setze man noch soviel zu, dass etwas ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird filtriert und so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen nach dem Erkalten erstarrt. Ist dieser Punkt eingetreten, so vermischt man 3 Teile des noch warmen Chlorzinks mit 2 Teilen Olivenöl und bewahrt diese Salbe in einem gut schliessenden Glase zum Gebrauche auf.

Bei der Anwendung der Salbe wird das Rohr ziemlich erwärmt und dieselbe dann mit einem feinen Leinwandlappen auf letzteres aufgetragen. Nach 24 Stunden wird mit einer weichen Bürste abgewischt und aufs neue, wie vorher bestrichen. Das Einreiben und Abwischen wird so oft wiederholt, bis die Farbe, die anfangs grünlich, dann rot wird, gut braun erscheint. Man braucht hierzu ungefähr 4 bis 6 Tage, je nach der Temperatur, der der Lauf ausgesetzt wird. Man wäscht zum Schlusse den Lauf solange mit Lauge, bis die Oberfläche des Laufes davon gleichmässig benetzt wird. Man wäscht dann mehrmals mit weichem Wasser und trocknet. Hierauf wird der Lauf mit dem Polierholze geglättet oder mit einer weichen Kratzbürste abgerieben, dann bis zur Temperatur des kochenden Wassers erwärmt, worauf er mit einem Firnis versehen wird, der aus einer mit etwas Drachenblut versehenen weingeistigen Schellacklösung besteht.

Eine sehr gute Brünierung erhält man auch, wenn man 1 Teil trockenes Zinkchlorid und 2 Teile Kupfervitriol in 48 Teilen Wasser löst. Ist diese Lösung nicht ganz klar, so setze man einige Tropfen Salzsäure hinzu, bis sie klar ist. Bevor das Rohr gebräunt wird, muss es gut gereinigt, besonders alles Fett entfernt sein und das Rohr, sowie auch das Cylinderloch gut verstopft werden. Die Mischung wird mit einem reinen Lappen aufgetragen, wobei man darauf achtet, dass alle Teile des Rohrs überzogen werden. Man bestreicht es mehrmals 3 bis 4 mal, ehe man den Überzug abwischt, dann aber wird das Rohr jedesmal, ehe man es immer aufs neue überstreicht, mit einer weichen Bürste abgebürstet. Im Ganzen muss man es 12 bis 14 mal überstreichen, welches man auf 3 bis 4 Tage verteilen kann. Gelinde Wärme befördert die Brünierung.

Auch nachstehende Vorschrift von Karmarsch giebt gute Resultate, besonders wenn nach Lintner statt der Stahl'schen Eisentinktur eine Eisenchloridlösung von 1,5 spez. Gewicht genommen wird.

Die Vorschrift lautet:

15 Gramm Salpetersäure,
15 „ Spiritus nitri dulcis,
30 „ Weingeist,
45 „ Kupfervitriol,
1 Liter Wasser,
30 Gramm Eisenchloridlösung von 1,5 spez. Gewicht.

Hat man nun mit irgend einer dieser Mischungen Läufe brüniert, so ist es eine Hauptsache, dieselben gut zu reinigen, zuerst mit warmem Wasser, dann mit einer schwachen Lauge, und dann noch einmal mit reinem Wasser. Bei dem ersten Verfahren mit Zinkchlorid wasche man die Läufe solange mit Lauge, bis sie das Wasser annehmen. Hat man zu hartes Wasser, so scheue man es nicht, die letzte Abwaschung vor dem Trocknen mit destilliertem Wasser vorzunehmen; ein dauernd schöner Glanz, ohne die geringsten Flecken, lohnt diesen geringen Aufwand hinreichend.

Eine sehr gut bewährte Brünierung für Gewehrläufe erhält man nach folgender Vorschrift:

Man löse in 4 Teilen Wasser 2 Teile krystallisiertes Eisenchlorid, 2 Teile Antimonchlorür und 1 Teil Gallussäure und streiche diese Lösung mittelst eines Schwammes oder

Lappens auf den Gegenstand, worauf man ihn trocknen lässt. Man wiederhole dieses Verfahren mehrere Male, bis die Färbung dunkel genug erscheint, wasche dann mit Wasser, trockne ab und reibe die Fläche zuletzt mit etwas gekochtem Leinöl ein. Zu bemerken ist noch, dass das Antimonchlorür möglichst neutral sein soll.

Ein anderes von Page angegebenes Verfahren ist folgendes:

1. In 200 Teilen heissen Wassers löst man 10 Teile Eisenvitriol und filtriert die Lösung durch Fliesspapier. Der klaren Flüssigkeit fügt man 1 Teil Schwefeläther zu. Mit dieser Flüssigkeit werden die Gegenstände (Gewehrläufe) bestrichen und an der Luft trocknen gelassen. Nach dem Trocknen werden sie mit einer steifen Bürste abgebürstet und mit Firnis oder besser mit Wachs eingerieben. Um letztere Arbeit schön gleichmässig zu erzielen, erwärmt man die Gegenstände so weit, dass das Wachs darauf schmilzt, ohne zu verbrennen, und reibt mit wollenem Lappen bis zum Erkalten.

Da die angegebene Flüssigkeit etwas langsam arbeitet, so hat man sie zu verstärken gesucht durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure. Die Zusatzmenge wird verschieden angegeben. Am richtigsten scheint ein Zusatz von 1 Teil 25 % Salpetersäure auf das vorher angegebene Quantum (10 Teile Eisenvitriol) zu sein, und ist es am besten, die Salpetersäure gleich bei der Lösung des Vitriols zuzufügen.

2. Ein anderes, besonders für Gewehrläufe angegebenes Verfahren ist, dass man dieselben gleichförmig mit sehr verdünnter Salpetersäure (etwa 1 Teil Säure auf 10 Teile Wasser) benetzt und sie im Sonnenschein und Luftzug trocknen lässt. Den entstandenen Rost entfernt man mit einer Kratzbürste und befeuchtet wiederum mit der verdünnten Säure, lässt trocknen und fährt so lange mit Befeuchten, Trocknenlassen und Abkratzen fort, bis man eine schön gleichmässige und feste Oxydschichte erzielt hat.

Um die auf diese beiden Weisen erzielten Färbungen dunkler herzustellen, bestreicht man die Läufe, bevor sie mit Firnis oder Wachs eingerieben, mit einer Lösung von 1 Teil Höllenstein (salpetersaures Silberoxyd) in 500 Teilen destilliertem Wasser, lässt trocknen und bürstet ab. Durch Wiederholen dieses letzten Überstrichs kann man die Färbung bis zum tiefsten Schwarz bringen.

Gute Resultate sollen auch folgende Abänderungen obiger Methode geben.

Man mischt:

1. 2 Teile rauchende Salpetersäure,
   98 „ Wasser;
2. 1 Teil Silbernitrat,
   99 Teile Wasser.

Der Gewehrlauf wird mit der Flüssigkeit 1 wiederholt bestrichen und getrocknet, bis er stark rostig erscheint. Sodann wird er mit der Flüssigkeit 2 so oft bestrichen, bis die gewünschte Färbung eintritt. Nach jedesmaligem Auftragen der Flüssigkeit 2 setzt man den Gewehrlauf durch einige Stunden dem Lichte aus. Schliesslich reibt man den Lauf mit Leinöl ein.

Am allgemeinsten gebräuchlich ist das Brünieren mit Chlorantimon, dem sogen. englischen Brüniersalz.

Man verwendet dazu das unter dem Namen Spiessglanzbutter käufliche flüssige Antimonchlorür. Auf 4 Teile desselben giebt man 1 Teil Olivenöl und schüttelt tüchtig durcheinander. Mit dem Gemisch bestreicht man mittelst eines Haarpinsels dünn und gleichmässig die gut gereinigten Eisenteile, welche man vorher gelinde angewärmt hatte. Dann werden dieselben so lange der Luft ausgesetzt, bis sie die gewünschte braune Farbe angenommen, was je nach der Witterung und Luftwärme verschieden lang dauert, bei feuchter Ware ungefähr 3—4 Tage.

Die hinreichend braun gewordenen Gegenstände werden dann abgerieben, sorgfältig mit Wasser abgewaschen und entweder blos mit dem Polierstahle poliert oder mit Wachs eingerieben oder auch mit Schellackfirnis lackiert.

15. **Grüne Bronzierung auf Eisen** nach P. Weiskopf. Löst man 1 Teil sylvinsaures Silberoxyd in 20 Teilen Lavendelöl, so erhält man eine Flüssigkeit, mittelst welcher sich schöne und haltbare grünbronzene Überzüge auf Guss- und Schmiedeeisen, Blech und Draht herstellen lassen. Die zu bronzierenden Flächen werden gut geputzt und getrocknet. Mittelst eines Haarpinsels überstreicht man sie schwach und erwärmt rasch bis zu 150° C. Man erkennt den richtigen Hitzegrad leicht daran, dass sich die intensiv glänzende grüne Farbe an allen Stellen des Stückes gleichmässig zeigt. Will man bronzierte Zeichnungen herstellen, so ersetzt man einen Teil des Lavendelöls durch venetianisches Terpentin oder durch eine Kolophoniumlösung in Lavendelöl. Es ist dann am besten, wenn man das trockene, sylvinsaure Silber-

oxyd in der Reibschale oder auf einer Farbreibtafel mit dem Harze verreibt und mit Lavendelöl soweit verdünnt, bis es sich, wie jede andere Malerfarbe, leicht mit dem Pinsel auftragen lässt. Derart bronzierte Eisengegenstände können nachträglich galvanisch verkupfert werden, wobei sich das Kupfer auf die Bronzierung nicht anlegt.

Sehr schöne, brillante Farbentöne in blau, grün, braun und rosa erhält man auf kleineren Eisengegenständen nach dem Verfahren S. 75.

Das sogenannte **Fer poli** wird hergestellt, indem man das Eisen versilbert, den Silberüberzug dann schwarz färbt.

16. **Stahlfedern mit einem goldähnlichen Überzuge zu versehen** nach Böttger.

Verkupfert man auf galvanischem Wege mittelst einer Kaliumkupfercyanürlösung blanke Stahlfedern (Uhrfedern u. dergl.) mässig stark und überzieht sie hierauf gleichfalls auf galvanischem Wege durch Zerlegung einer mässig konzentrierten Lösung von Zinkvitriol mit einer dünnen Zinkschicht, trocknet sie hierauf sorgfältig, putzt sie mit etwas Schlemmkreide gehörig blank und senkt sie schliesslich in siedendes Lein- oder Baumöl, so sieht man innerhalb weniger Sekunden die Oberfläche sich scheinbar vergolden. Es findet nämlich schon bei einer Temperatur von 160° C. eine wirkliche Durchdringung des Kupfers und Zinks, resp. die Bildung von Messing oder Tombak, statt.

Ein Verfahren zum Schutze der Oberfläche von Metallgegenständen und Gegenständen aus Metalllegierungen gegen chemische und atmosphärische Einwirkungen, zugleich eine sehr schöne gelbe bis braune Metallfärbung, wurde Bernhard Politzer, Wien unter No. 95 342 D.-R.-P. geschützt. Dieses Verfahren besteht darin, dass man die blanken oder oxydierten Oberflächen mit einer dünnen Schicht trocknenden Öles überzieht und den Gegenstand $^1/_2$—1 Stunde der Einwirkung einer Temperatur von 200—400° C. aussetzt. Es eignen sich am besten Leinöl, Bankulöl, Nussöl, Mohnöl, Hanföl, Ricinusöl, Baumwollensamenöl u. s. w. oder Gemisch derselben.

In Dingl. polytechn. Journal 1897 S. 168, ist ein **Goldlack für Weissblech** beschrieben. Es ist dies ein kupferoxydhaltiger Lack, dessen Färbung auf der beim Erwärmen der damit bestrichenen Gegenstände erfolgenden Bildung von gelbem Kupferoxydul beruht. Ich habe mit diesem Lack Versuche angestellt,

die ein sehr gutes Resultat ergaben. Die Färbung ist lichtbeständig und eignet sich besonders auch für Messing, Zinkblech und Aluminium.

Zur Herstellung verfährt man wie folgt:

Kupferacetat wird gelinde im Wasserbade erwärmt, bis es Wasser und einen Teil Essigsäure verloren hat, d. h. bis es in wasserfreies basisches Salz übergegangen ist. 5,0 Gramm dieses Produktes von bräunlichgelber Farbe werden mit Terpentinöl zu einem dünnen Brei angerührt, dann mit 15 Gramm Kopallack versetzt und unter Umschütteln solange gelinde erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Diesen Lack streicht man dünn auf die betreffenden Metallgegenstände und erwärmt im Luftbade oder über einer Asbestplatte. Es erscheint zuerst, je nach der Höhe der Temperatur, eine grüne, dann gelbe, goldgelbe, zuletzt eine braune Farbe, so dass man es in der Hand hat, verschiedene Nuancen zu erzielen.

17. **Schöne, schwarze und dauerhafte Schrift auf Weissblech** erhält man, wenn man die mit verdünnter Schwefelsäure blank gemachte Oberfläche mittelst einer in Antimonchlorür getauchten Stahlfeder beschreibt und dann die entstandenen Schriftzüge trocknen lässt. Mit verdünnter Schwefelsäure und Sand kann man die Schriftzüge wieder entfernen.

VI. Färben des Silbers.

a) Färben des Silbers im allgemeinen. Das Silber, welches sich an der Luft nicht oxydiert, also sich nicht direkt mit dem Luftsauerstoff verbindet, wird doch mit der Zeit unansehnlich und bekommt eine gelblichbraune Farbe, indem die in der Luft befindlichen gasförmigen Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff etc.) die oberflächlich liegenden Teilchen des Silbergegenstandes in, je nach der Stärke der Einwirkung, gelb- bis braunschwarzes Schwefelsilber umwandeln.

Teils um bei gewissen Gegenständen, z. B. Schmuckgegenständen aus Silber, die statthabenden Farbenveränderungen nicht wahrnehmen zu lassen, teils um das neue glänzende Aussehen des Silbers zu mässigen, wird das Silber meist grau bis schwarz gefärbt, was hauptsächlich durch Erzeugung von Schwefelsilber, schwarzem Chlorsilber oder metallischem, fein verteilten Platin auf der Oberfläche des Silbergegenstandes geschieht. Dieses Färben nennt man im gewöhnlichen Leben fälschlicher Weise „Oxydieren“, die so behandelten Gegenstände „oxydierte

Waren“, während thatsächlich aber keine Sauerstoffverbindung, kein Oxyd die Färbung bewirkt. Ausserdem wird Silber durch Vergoldung gefärbt und dekoriert, und gehört auch die Herstellung einer silberweissen Oberfläche auf legiertem Silber, das sog. „Weisssieden“ des Silbers, zu der Metallfärbung im weitesten Sinne des Wortes.

b) Besondere Methoden zum Färben des Silbers.

1. Erhöhung der weissen Farbe des Silbers in Kupfersilberlegierungen durch sog. Weisssieden derselben.

Die aus legiertem Silber hergestellten Gegenstände sind teils, insofern sie während der Bearbeitung geglüht werden mussten, mit einer dünnen, schwarzen Haut von Kupferoxyd überzogen, teils besitzen sie, wenn sie auch durch Feilen, Schaben u. s. w. blank gemacht sind, keine reine Silberfarbe, sondern sie sind um so mehr rötlichweiss, je grösser der Kupfergehalt der Legierung ist. Gleichwohl wünscht man allen Silberwaren das schöne Ansehen zu verschaffen, welches dem feinen Silber eigentümlich ist. Dieser Zweck wird erreicht, indem man durch ein Auflösungsmittel von der äussersten Oberfläche der Gegenstände das in der Legierung befindliche Kupfer wegschafft und dadurch bewirkt, dass die zurückbleibende, sehr dünne Haut von feinem Silber die wahre Farbe der Metalllegierung verdeckt. Damit jenes Auflösungsmittel (der Sud) gehörig auf das Kupfer zu wirken vermag, muss letzteres auch durch Glühen oxydiert sein; und deshalb werden die Gegenstände, welche in blankem Zustande aus der Bearbeitung hervorgehen, vor dem Sieden mässig und kurze Zeit geglüht, damit sie den erwähnten schwärzlichen Überzug von Kupferoxyd erhalten. Zum Sieden selbst wird eine sauere Flüssigkeit angewendet, welche wohl das Kupferoxyd, aber nicht das Silber auflösen kann. Mehrere Zusammensetzungen sind hierzu geeignet. Gewöhnlich gebraucht man eine Auflösung von 15 Gramm feingepulvertem Weinstein und 30 Gramm Kochsalz in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter Wasser, in welcher Lösung man, nachdem sie in einem kupfernen Gefässe zum Sieden erhitzt ist, die Gegenstände so lange liegen lässt, bis dieselben beim Herausziehen blank erscheinen. Die hierzu erforderliche Zeit ist je nach dem Feingehalt des Silbers verschieden und beträgt z. B. bei 12- oder 13 lötigem Silber etwa eine halbe Viertelstunde. — Sehr wirksam zum Weisssieden ist auch eine verdünnte Schwefelsäure, welche man aus 20 Gramm Schwefelsäure und 1 Liter Wasser herstellt. Eine sehr kräftig

wirkende Lösung erhält man durch Auflösung von 50 Gramm Kaliumbisulfat in $^1/_2$ Liter Wasser, welche Lösung vor der Anwendung nicht erwärmt zu werden braucht.

Durch einmaliges Sieden erlangen die Silberwaren noch nicht die genügende Weisse. Man reibt sie daher mit feinem Sande, oder, wenn die Oberfläche nicht glatt, sondern verziert ist, mit einer Kratzbürste von Messingdraht ab, glüht sie abermals und wiederholt das Sieden. Öfters wird das Glühen und Sieden sogar zum dritten Male vorgenommen. Arbeiten, welche matt bleiben sollen, werden vor dem zweiten Sieden mit einem Brei aus Wasser und Pottasche bedeckt, getrocknet, geglüht und in Wasser abgelöscht.

2. Sogenannte Oxydierungen auf Silber.

a) Um silbernen oder versilberten Gegenständen ein altes Aussehen zu geben, werden dieselben mit einem dünnen Brei aus 6 Teilen Graphit, 1 Teil pulverisiertem Blutstein und Terpentinöl bestrichen. Nach dem Trocknen bürstet man mittelst einer weichen Bürste das überschüssige Pulver ab und reibt mit einem in Spiritus getauchten Leinwandläppchen die glatten erhabenen Stellen blank.

b) Eine dem Altsilber ähnliche Tönung erzielt man auch dadurch, dass man die versilberten Waren mit einer weichen Bürste, die mit ganz verdünnter alkoholischer oder wässeriger Lösung von Platinchlorid befeuchtet wurde, überbürstet.

Ähnliche grau bis schwarze Färbungen kann man auf Silber und versilberten Gegenständen mittelst verdünnter Eisenchloridlösung, auch mit den hell- und dunkelgrauen Arsenbeizen S. 147 erzeugen. Auch durch Bromwasser lassen sich auf Silber und Silberlegierungen schwarze Überzüge hervorrufen. Bei gravierten und gullochierten Flächen lässt sich hierdurch ein nielloartiger Effekt erzielen.

c) Das sog. Oxydieren, richtiger „Schwefeln" der Silberwaren geschieht ferner mittelst verschiedener Schwefelverbindungen. Man taucht die Waren in eine auf 80° C. erwärmte Lösung von 5 Gramm Schwefelleber, 10 Gramm kohlensaurem Ammoniak, 1 Liter Wasser und lässt bis zur Erreichung des gewünschten dunklen Tones in dieser Lösung.

Die Waren beginnen sofort nach dem Eintauchen sich hellgrau zu färben, werden dann dunkler und schliesslich tief schwarzblau. Um auf diese Weise zu färben, darf nach Langbein die

Versilberung nicht zu dünn sein; bei starker Versilberung kann man die Lösung doppelt so stark machen. Wollte man sehr schwach versilberte Waren auf diese Weise oxydieren, so würde dieses Bad die Versilberung wieder wegnehmen, oder im günstigsten Falle nur eine graue Farbe erzeugen. Ist eine Operation misslungen, fleckig oder sonst mit Fehlern aus dem Bade hervorgegangen, so taucht man die Waren in eine warme Cyankaliumlösung, welche das gebildete Schwefelsilber rasch löst. Das Bad selbst hält sich nicht lange unzersetzt und muss daher öfters erneuert werden. Weniger schön fällt diese Oxydierung auf kupferhaltigem Silber aus, weshalb solche Gegenstände erst dem Weisssieden unterworfen werden müssen.

Auch kann man die befeuchteten Gegenstände den Dämpfen von Schwefelwasserstoffgas aussetzen, wodurch sie sehr schön je nach der Dauer der Einwirkung gefärbt werden.

d) Man löst 1 Gramm Schwefelleber in 1 Liter Wasser und erhitzt zum Sieden. Je nach der Länge der Zeit, während welcher man die Silbergegenstände in das siedende Bad taucht, fällt die Färbung heller oder dunkler aus.

e) An Stelle voriger Lösung kann man auch eine verdünnte Schwefelammoniumlösung verwenden, z. B. 4—5 Gramm auf 1 Liter Wasser, oder auch nach folgender Formel:

4 Gramm Schwefelammonium,
8 „ Chlorammonium,
1 Liter Wasser, Temp. 70—80° C.

f) Gute Dienste leistet auch eine Lösung von:

12 Gramm Schwefelcalcium,
40 „ Chlorammonium,
10 Liter Wasser.

Diese Lösung wirkt sehr langsam, aber sehr gut.

g) Nach einer französischen Vorschrift benützt man zum gleichen Zwecke eine Lösung aus:

25 Gramm Schwefelkalium,
10 „ kohlensaurem Ammonium,
1 Liter Wasser.

h) Will man statt der blauschwarzen Überzüge mehr reinschwarze Färbungen erhalten, so kann man auch die Gegenstände mit einer dünnen Quecksilberschichte überziehen und dann diese mit Schwefelleber oder Schwefelammoniumlösung färben, durch

Bildung von Schwefelquecksilber. Das Verquicken erreicht man durch Eintauchen in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

1) Taucht man den zu oxydierenden Gegenstand in eine Flüssigkeit, die aus 10 Teilen Kupfervitriol, 5 Teilen Salmiak und 100 Teilen Essig besteht, so nehmen die blanken Stellen des Silbers einen warmen, braunen Ton an.

Eine andere Formel ist folgende:

2 Teile Kupfervitriol,
1 Teil Kalisalpeter,
2 Teile Chlorammonium,
10 „ Essig.

Eine weitere Art der Oxydierung kann durch Eintauchen des Gegenstandes in verdünntes Chlorwasser, in Chlorkalklösung oder in Eau de Javelle hergestellt werden. Die Wirkung dieser Bäder beruht darauf, dass sich eine dünne Schichte Chlorsilber bildet, welche bei Einwirkung des Lichtes sich dunkel färbt.

Durch Kombination verschiedener Oxydfärbungen mit der blanken oder vergoldeten Silberfläche lassen sich sehr schöne Effekte erzielen und geschmackvolle farbige Zeichnungen hervorbringen. Führt man die Zeichnungen beispielsweise mit Asphaltlack aus und bringt den Gegenstand in die Schwefelleberlösung, so überziehen sich nur die freien Stellen mit Schwefelsilber und man erhält nach dem Abwaschen des Asphaltlackes (mit Terpentinöl) weisse Zeichnungen auf dunklem Grunde. Dunkle Zeichnungen auf hellem Silbergrunde lassen sich herstellen, wenn man dieselben mit einer Tinte ausführt, welche aus einer mit Gummilösung verdickten konzentrierten Schwefelleberlösung besteht. Nachdem die Zeichnungen vollständig eingetrocknet sind, erhitzt man den Gegenstand so weit, dass die aufgetragene Gummimasse abspringt oder durch schwaches Klopfen sich entfernen lässt. Schwarze und helle Zeichnungen auf dunkelgrauem Grunde lassen sich herstellen, wenn man erstere mit Asphaltlösung, letztere mit einer aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gummilösung bestehenden Tinte ausführt und den Gegenstand in das Schwefelleberbad eintaucht.

3. **Darstellung des Niello.** Das Niello, welches besonders zur Verzierung der sog. Tulaer Dosen und sonstigen Metallarbeiten dient, wird dargestellt aus 15 Gramm Silber, 90 Gramm Kupfer und 150 Gramm Blei, welche Metalle mit einander in einem Tiegel

geschmolzen und mit einem Stück trockenen Holzes bis zur voll kommenen Vereinigung umgerührt werden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so mischt man 750 Gramm Schwefel und 15 Gramm Salmiak unter die Masse und setzt die Erhitzung so lange fort, bis der Überschuss des Schwefels verflüchtigt ist. Man giesst dann die Masse in ein Gefäss aus, dessen Boden mit Schwefelblumen bedeckt ist und verschliesst das Getäss dicht, damit die Masse bis zum Erkalten den Schwefeldämpfen ausgesetzt bleibt. Hierauf schmilzt man sie nochmals und giesst sie dann in Stangen. Der Zweck, zu welchem diese Masse gebraucht werden soll, ist die Hervorbringung von Figuren oder Verzierungen aller Art auf Gold- oder Silberarbeiten. Hierbei geht man auf folgende Art zu Werke. Auf der Oberfläche der zu verzierenden Gegenstände wird eine beliebige Zeichnung durch Pressen oder Gravieren tief angebracht, das Niello in ein höchst feines Pulver verwandelt, mit einer schwachen Lösung von arabischem Gummi angerieben und sodann mit einem Pinsel in die vertieften oder gravierten Stellen eingestrichen, der Gegenstand vollständig getrocknet und dann entweder über freiem Feuer, oder noch besser in einer Muffel das Niello in Fluss gebracht oder eingeschmolzen. Hierauf nimmt man den Gegenstand aus der Muffel, und falls das Niello rein und ohne Blasen geschmolzen erscheint, schreitet man zum Polieren, welches auf gleiche Weise wie bei dem Silber bewirkt wird.

Niello nach A. Hart. Zu einer Nielloarbeit gehört 14—15lötiges Silber, da nur dann das Graublauschwarz des Niello zu der weissen Silberfarbe in einen entsprechenden Gegensatz tritt. Die Emaillemasse besteht aus folgenden Substanzen: 4 Teile Feinsilber, 9 Teile reines Kupfer, 9 Teile reines Blei, 48 Teile Schwefelblumen. Man bringt zuerst das Silber in Fluss und setzt dann das Kupfer und, wenn beide geschmolzen sind, das Blei hinzu. Wenn diese drei Metalle unter stetem Umrühren geschmolzen sind, giesst man das Gemisch in einen grossen, bereit stehenden Tiegel, welcher mit den Schwefelblumen gefüllt ist; hierauf stellt man, zugedeckt, den Tiegel ins Feuer, bis das Ganze in Fluss kommt, und schüttet es dann über Reiser ins Wasser, damit sich Granalien bilden. Diese Granalien werden gesammelt, an der Luft getrocknet und in einem Mörser zu Pulver gestossen. Vor dem Niellieren macht man das Pulver mit Salmiaklösung zu Brei an, trägt es auf den Gegenstand auf und lässt es, auf einem Ofen auf Holzkohlen erhitzt, zerfliessen; nach langsamem Abkühlen

feilt man den Gegenstand soweit ab, bis die Zeichnung nach allen Seiten sichtbar wird, schleift mit Bimstein und Wasser ab und zum Schlusse mit Tripel.

VII. Färben des Goldes.

a) Färben des Goldes im allgemeinen. Das Gold wird hauptsächlich gefärbt, um die dem Golde eigentümliche hellgelbe Farbe entweder mehr ins Rötlichgelbe oder Grünlichgelbe umzuwandeln und so den Gegenständen verschiedene Farbennuancierungen zu geben. Am besten geschieht dies allerdings durch galvanisches Niederschlagen von Gold aus entsprechend zusammengesetzten (kupfer- oder zinkhaltigen) Goldbädern. Aber es ist doch erforderlich, auch fertige Goldwaren, z. B. feuervergoldete Gegenstände beliebig, sei es mehr rötlichgelb oder mehr grünlichgelb färben zu können. Es geschieht dies, indem man auf der Oberfläche entsprechende Kupfer- oder Zinkgoldlegierungen bildet.

Die aus Bijouteriegold hergestellten Gegenstände oder auch die nach dem gewöhnlichen Verfahren der Feuervergoldung vergoldete Bronze zeigen nach dem Polieren häufig eine Farbe, welche von der des Feingoldes wesentlich verschieden ist; sie erscheinen meist rötlich weiss oder blass gelb. Um diesen Legierungen nun die hochgelbe Farbe des Goldes zu erteilen, pflegt man sie durch Siedenlassen in einer Flüssigkeit, der sog. Goldfarbe, zu färben. Durch diese Manipulation, die man sogar vor einigen Jahren noch bei der Herstellung der 20- und 10-Markstücke in den deutschen Münzwerkstätten anwendete, von der ungerechtfertigten Ansicht ausgehend, eine Goldmünze, wenn auch legiert, müsse das Ansehen einer Feingoldmünze haben, hat es der Goldwarenfabrikant und der Gürtler in der Hand, je nach der herrschenden Mode oder auf besonderen Wunsch der Abnehmer durch zweckmässige Abänderung seines Färbeverfahrens die Oberfläche seiner Ware in feingoldgelber Farbe oder in bronzeähnlicher oder endlich in mehr oder weniger messinggelber Farbe erscheinen zu lassen. Aus der grossen Anzahl von Vorschriften zur Herstellung der Goldfarbe lässt sich das Prinzip leicht erkennen; die wesentlichen Bestandteile sind stets ein Alkalinitrat und Kochsalz, sowie ein sauer reagierendes Sulfat, wie Alaun und Ferrisulfat, welches letztere aus dem Nitrat kleine Mengen von Salpetersäure und aus dem im Überschusse angewendeten Chlorür eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure frei machen soll, wodurch infolge von Königswasserbildung etwas Chlor frei wird. Das Chlor soll einen Teil

des in der Legierung enthaltenen Kupfers und Silbers und auch etwas Gold lösen und letzteres sodann als ein dünnes Häutchen Feingold auf der Oberfläche der Legierung wieder absetzen.

Da es sich bei dem Goldfärben nur darum handelt, die Oberfläche des Metallobjekts anzugreifen und diese goldreicher zu machen, so könnte man glauben, dass durch genügend verdünntes Königswasser dasselbe Resultat in einfacherer Weise zu erzielen sein würde. Die von mir früher unter Beiziehung von Praktikern aus der Nürnberger Metallindustrie angestellten Versuche haben jedoch dargethan, dass dem nicht so ist. Aus praktischen Gründen ist es nötig, dass die dem Prozess der Goldfärbung unterworfenen Gegenstände vollkommen rein aus der Farbe kommen und nicht erst mit der Bürste behandelt, resp. gereinigt werden müssen. Bei Anwendung von Königswasser anstatt der „Goldfarbe" überzieht sich aber die Oberfläche mit einer zwar sehr dünnen, aber fest anliegenden Schicht von Chlorsilber, die man kaum auf mechanische Weise entfernen kann, ohne die Oberfläche zu verletzen. Die Beseitigung des Chlorsilberüberzuges durch die gewöhnlichen Lösungsmittel des Silberchlorids, durch Ammoniak und durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gab ganz unbefriedigende Resultate, wie ich glaube aus dem Grunde, weil der Überzug ein Gemisch ist von Chlorsilber mit Kupferchlorür. Das in den auf empirischem Wege gefundenen und bewährten Vorschriften zur Herstellung der Goldfarbe stets im Überschusse sich findende Kochsalz hat daher eine Doppelfunktion, es soll nämlich nicht blos das zum Auflösen der Metalle erforderliche Chlor liefern, sondern es hat auch noch die Aufgabe, in ähnlicher Weise wie bei der Silbergewinnung nach dem Augustin'schen Verfahren der Wasserlaugerei, das auf der Oberfläche sich absetzende Chlorsilber zu lösen.

Man hat auch nach R. Wagner in dem Brom ein vortreffliches Mittel zu einer rationellen Goldfarbe, wenn man der wässerigen Lösung derselben ein das Bromsilber (und das vielleicht gleichzeitig entstehende Kupferbromür) auflösendes Bromür zusetzt. Nach den angestellten Versuchen sind hierzu Bromcalcium, Brombarium und Brommagnesium besonders geeignet. Eine Lösung von 1,0 Gramm Brom und 25 Gramm Bromcalcium (oder 30 Gramm Bromkalium) in 1000 cc. Wasser dürfte als Goldfarbe zu empfehlen sein. Die zu färbenden Gegenstände lässt man 3 bis 5 Minuten unter fortwährendem Bewegen in der Flüssigkeit verweilen und spült sie nach dem Herausnehmen

in reinem Wasser ab. Bei Legierungen von Gold und Silber ist ein Abspülen in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, um die Vertiefungen der Oberfläche von vielleicht zurückgebliebenen Spuren von Bromsilber zu befreien, ratsam.

Aus dem erschöpften Bade, in welchem sich Silber als Bromsilber-Bromcalcium und Gold als Goldbromid findet, wird das Silber durch Verdünnen der Flüssigkeit mit der zehnfachen Wassermenge in Form von Bromsilber und das Gold durch Zusatz von Eisenvitriol gefällt, nachdem die letzten Spuren von freiem Brom durch schweflige Säure beseitigt wurden.

b) Besondere Methoden zum Färben des Goldes. 1. Den vergoldeten Bronzegegenständen kann man verschiedene Farbentöne geben. Soll eine glänzende, **orangegelbe Färbung,** die des Muschel- oder Malergoldes, erzielt werden, so bürstet man mit der Kratzbürste etwas weniger als gewöhnlich, erhitzt das Stück stärker, als wenn es matt bleiben soll, zur Erzielung einer gleichmässigeren Farbe, lässt etwas erkalten, trägt die Malerfarbe (ein Gemenge von Eisenoxyd, Alaun, Kochsalz mit Essig zu einem etwas dicklichen Brei angerührt) mittels eines Pinsels auf, erhitzt auf etwa 130° C., bis die Farbe schwarz zu werden beginnt und aufgespritztes Wasser unter Zischen verdampft, löscht in kaltem Wasser ab, taucht in mit Salpetersäure schwach angesäuertes Wasser, trocknet über schwachem Kohlenfeuer und poliert die betreffenden Teile. Zur möglichst gleichmässigen Verteilung der orangefarbenen Färbung wird das erhitzte Stück nach dem Ablöschen in kaltem Wasser mittelst eines in Essig getauchten Pinsels überbürstet, wenn seine Oberfläche glatt ist; bei erhabenen oder gravierten Sachen wird dagegen mit verdünnter Salpetersäure überbürstet. Die Wirkung dieser Proceduren besteht darin, dass die Oberflächen der Bronze von den bei den Vergoldungsarbeiten entstandenen Oxyden befreit werden, so dass die reine Goldfarbe zum Vorschein kommt.

2. Soll der Gegenstand die **rötliche Färbung** der Kupferkaratierung (rote Vergoldung) erhalten, so wird die Bronze nach dem Verdampfen des Quecksilbers noch warm in Glüh- oder Vergolderwachs, dann über ein Kohlenfeuer gebracht und so stark erhitzt, bis das Wachs abgebrannt ist. Dies befördert man dadurch, dass man einige Tropfen der Mischung auf die glühenden Kohlen fallen lässt. Nach dem Abbrennen des Wachses taucht man den Gegenstand in Wasser, reibt ihn mit einer in Essig oder stark verdünnten Salpetersäure getauchten Kratzbürste,

wäscht ab, poliert mit Stahl oder Blutstein, wäscht von neuem, trocknet mit einem leinenen Tuche und lässt über gelindem Feuer trocknen. Bei nicht schöner oder auch ungleichmässiger Farbe überstreicht man das Stück mit einem Brei aus Grünspan und Wasser, lässt diesen über gelindem Feuer trocknen, kühlt in Wasser ab und bürstet mit der sauren Flüssigkeit.

Das in der Feuervergoldung zur Erteilung der rötlichen Färbung angewendete Glühwachs besteht bekanntlich aus einem innigen Gemenge von gelbem Wachse mit feingepulvertem Grünspan, zu welchem man in der Regel etwas Bolus, gebrannten Alaun oder gebrannten Borax setzt, z. B. in nachstehenden Verhältnissen: 32 Teile gelbes Wachs, 3 Teile roter Bolus, 2 Teile Grünspan, 2 Teile Alaun. Oder: 96 Teile Wachs, 48 Teile Rötel, 2 Teile Kolkothar, 32 Teile Grünspan, 20 Teile Kupferasche, 32 Teile Zinkvitriol, 16 Teile Eisenvitriol, 1 Teil Borax. Das Wachs wird zuerst geschmolzen, dann rührt man die übrigen Stoffe, fein gepulvert, hinein. Zur Erzielung einer helleren Vergoldung verwendet man gelbes Glühwachs, bestehend aus gelbem Wachs (96), Zinkvitriol (48) und gebranntem Borax (15), wobei sich eine Zink-Goldlegierung bildet.

Die Theorie der Anwendung des Glühwachses ist folgende: Durch den Grünspan (essigsaures Kupferoxyd) wird auf der Oberfläche des vergoldeten Gegenstandes eine wirkliche rote Karatierung erzeugt. Dies wird erreicht:

1. dadurch, dass sich aus dem schmelzenden Gemenge auf das Zink der Bronze Kupfer metallisch niederschlägt;

2. dass unter Mitwirkung der Produkte der trocknen Destillation des Wachses und der Essigsäure (Kohlenwasserstoff, fein zerteilte Kohle u. s. w.) das erhitzte Kupferoxyd des Grünspans zu Kupfer reduziert wird, welches sich eben so wie das auf dem Zink niedergeschlagene Kupfer mit dem Gold zu der rötlichen Goldlegierung verbindet.

Die übrigen Stoffe dienen nur zur Verdünnung der wirksamen Bestandteile, obgleich einige Vergolder die Beobachtung gemacht haben wollen, dass ein alaunhaltiges Glühwachs eine hellere Farbe gebe, als ein mit Borax dargestelltes. Möglich daher, dass sich bei der Anwendung von alaunhaltigem Glühwachse eine Aluminium-Goldlegierung erzeugt.

Das Glühwachs, zu dessen Bereitung eine grosse Anzahl sehr abweichender Vorschriften existiert, möchte wohl vollständig

durch ein Gemenge von indifferenten Pulvern (Porzellanerde, Bolus, Specksteinpulver, Infusorienerde) mit Kupferseife (stearin-, palmitin- und ölsaurem Kupferoxyd) zu ersetzen sein, welche letztere entweder auf nassem Wege durch Fällen einer Lösung von Kernseife mit einer Lösung von Kupfervitriol und Auswaschen und vorsichtiges Schmelzen des Niederschlages, oder durch fortgesetztes Erhitzen der in den Stearinsäurefabriken abfallenden rohen Ölsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd (grüne Kupferfarbe), bis zum Auflösen des letzteren, dargestellt wird.

Anfertigung und Anwendung von Rotglühwachs zur Nuancierung der Vergoldung.

3 Teile krystallisierter Grünspan, 3 Teile Zinkvitriol, 1 $^1/_2$ Teil Kupferoxyd, $^1/_2$ Teil Borax, 3 Teile Eisenoxyd, 1 Teil Eisenvitriol werden fein gepulvert und gesiebt. Es werden alsdann 6 Teile weisses Wachs in einem irdenen Gefässe langsam geschmolzen und hierauf das fein gesiebte Pulver in das geschmolzene Wachs nach und nach eingetragen und durch Umrühren gleichmässig verteilt. Man nimmt dann vom Feuer und rührt solange, bis die Masse zu erstarren beginnt, worauf sie herausgenommen und mit feuchten Händen in beliebige Stücke geformt wird. Beim Gebrauche trägt man das Glühwachs auf diejenigen Stücke, welche damit behandelt werden sollen, zweimal auf und raucht über einem Kohlenbecken ab — etwaige dünne Stellen müssen nachgebessert werden —, dann lässt man es gleichmässig ablaufen. Der Gegenstand muss zuvor, besonders wenn er Vertiefungen hat, etwas erwärmt, das Glühwachs aber in einem irdenen Gefäss langsam zerlassen und mit dem Pinsel gleichmässig aufgestrichen werden, damit beim Ausbrennen nicht zuviel auf einer Stelle liegt, wodurch die Färbung ungleich ausfallen würde. Ist das Arbeitsstück von Silber und stark vergoldet, so muss solches 2 bis 3 mal ausgebrannt werden. Nach dem jedesmaligen Ausbrennen werden die Stücke scharf gebürstet, erwärmt, aufs neue mit Glühwachs bestrichen etc.

3. **Zur Erzielung einer grünen Goldfarbe** dient ein Gemisch aus 6 Teilen Salpeter, 2 Teilen Eisenvitriol, 1 Teil Zinkvitriol, 1 Teil Alaun; soll die Farbe etwas ins Rötliche fallen, so fügt man ein wenig Kupfervitriol hinzu.

Häufig müssen vergoldete Gegenstände ganz oder teilweise mattiert werden. In letzterem Falle überzieht man die Stellen,

welche demnächst poliert erscheinen sollen, mit einer Reservage, welche Operation das Aussparen heisst. Die Reservage besteht aus einem Brei von Kreide, Zucker und Gummischleim, welcher aufgetragen und solange erhitzt wird, bis die Spardecke eine schwärzliche Färbung zeigt. Auf die nicht bedeckten Stellen wird nun das Mattierpulver aufgetragen. Dieses, aus 40 Teilen Salpeter, 25 Teilen Alaun und 35 Teilen Kochsalz zusammengemengt, wird in einer Pfanne von emaillierter Fayance bis etwa zum Schmelzpunkte des Bleies erhitzt, wobei eine Schmelzung im Krystallwasser des Alaunes stattfindet; die Masse muss die Konsistenz eines dünnen Breies zeigen. Bei zu hoher Schmelztemperatur tritt Zersetzung ein.

Die mit Reservage versehenen Gegenstände werden mit Eisendraht an einer eisernen Stange (Kloben) befestigt und an einer Handhabe in den Ofen gebracht, welcher nach Art eines Küchenherdes eingerichtet ist. Auf demselben steht auf einem Dreifuss die Mattierpfanne, in eine zweite Gusseisenpfanne mit Ofenkitt, der den Zwischenraum ausfüllt, eingesetzt. Die den Herd bildende starke Gusseisenplatte in der Mitte ist auf allen vier Seiten von niedrigen Ziegelsteinmauern umgeben, welche mit dem Boden des Ofens verbunden sind. Das Ganze ist mit starkem Blech bedeckt. Nach dem Anzünden des Feuers und dem Erhitzen der Mattierpfanne bis zur erforderlichen Temperatur hält der Arbeiter den Kloben in den Ofen, so dass er nicht mit den Kohlen in Berührung kommt, sondern nur von der strahlenden Wärme gleichmässig erhitzt wird, und zwar so lange, bis die grünliche Färbung in schönes Goldgelb übergeht. Man lässt etwas abkühlen und trägt mit Berücksichtigung der Metallstärken auf die schwächsten Teile sofort das Mattierpulver auf. Ist das Stück zu heiss, so schmilzt das Pulver, frisst die Vergoldung an, löst sich teilweise los und es entsteht eine ungleichmässige Mattierung. Bei zu kaltem Stück erhärtet das Pulver auf demselben, bleibt ohne Wirkung und löst sich los. Bei der richtigen Temperatur zischt (schreit) das Pulver, indem es auf dem Metalle in Fluss gerät, und erstarrt nach einem kaum bemerkbaren Aufkochen. Nachdem der Teig mittelst eines Pinsels gleichmässig auf dem Gegenstande aufgetragen ist, bringt man denselben in den Ofen, worauf das Pulver erweicht; seine Bestandteile reagieren auf einander unter Entweichen von roten Dämpfen von salpetriger Säure. Noch bevor Fluss eintritt, trägt man eine zweite Schicht Mattierpulver auf, und muss dies bei manchen Gegenständen

3 bis 4 mal wiederholt werden. Unter stetem Drehen des Klobens lässt man jedesmal das Pulver in Fluss geraten, wobei die gelbe Goldfarbe durchschimmert, löscht dann den Kloben in kaltem Wasser ab, wäscht ab und trocknet.

4. **Vergoldete Gegenstände, deren Farbe nicht schön ausgefallen ist, erhalten durch Sieden in nachstehender Lösung eine schöne, reine Goldfarbe.**

Man mischt:

2 Teile Salpeter,
1 Teil Kochsalz,
1 „ Alaun,
24 Teile Wasser,

erwärmt die Lösung und setzt, sobald der Inhalt zu steigen beginnt, etwas Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 (auf 25 Teile Flüssigkeit 1 Teil Salzsäure) unter Umrühren hinzu und bewegt die Gegenstände an einem Platindraht etwa 2 Minuten. Durch das in der Mischung sich bildende Chlor, bezw. chlorsalpetrige Säure, wird etwas Gold gelöst und schlägt sich dann auf der Oberfläche des Gegenstandes wieder nieder.

5. **Um den Goldgegenständen ein reiches Aussehen** zu geben, mischt man nach Langbein:

3 Gewichtsteile pulverisierten Alaun,
6 „ „ Kalisalpeter,
3 „ „ Zinkvitriol,
3 „ „ Kochsalz

mit soviel Wasser, dass ein dünnflüssiger Brei entsteht, den man möglichst gleichmässig auf die Waren mit dem Pinsel aufträgt, erhitzt die Waren nach dem Trocknen des Überzuges auf einer heissen Eisenplatte bis zum Schwarzwerden, wäscht in Wasser, kratzt mit Weinessig, trocknet und poliert. Nach einer französischen Vorschrift erreicht man das gleiche Resultat, wenn man:

3 Gewichtsteile pulverisierten Kupfervitriol,
7 „ „ Grünspan,
6 „ „ Salmiaksalz,
6 „ „ Kalisalpeter

mit 31 Gewichtsteilen Essigsäure mischt, die vergoldeten Waren in diese Mischung eintaucht, event. sie aufbürstet, die Objekte dann auf einer heissen Platte bis zum Eintritt einer schwarzen Farbe erhitzt und nach dem Erkalten in konzentrierter Schwefelsäure abbeizt.

Andere Praktiker verbessern unschöne Töne der Vergoldung dadurch, dass sie die Gegenstände solange in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilber tauchen, bis die Vergoldung weiss verquickt sich zeigt, worauf sie das Quecksilber über der Flamme abrauchen und dann kratzen; andere tragen einen Brei aus pulverisiertem Borax und Wasser auf, erhitzen bis zum Schmelzen des Borax und tauchen schnell in eine verdünnte Schwefelsäure.

Welche Methode in einem gegebenen Falle mit grösserem Vorteil anwendbar ist, lässt sich nicht im allgemeinen bestimmen und muss der Beurteilung des Vergolders überlassen bleiben.

VIII. Färben des Nickels.

Auf Nickel können ähnliche Anlauffarben, wie beim Stahl erzeugt werden. Näheres siehe bei Kupfer (Seite 93).

Das Seite 128 angegebene Verfahren zur Herstellung von Lüsterfarben auf Kupfer, Messing etc. kann auch zur Färbung von Nickel Verwendung finden, und entstehen hier zuerst gelbe, dann blaue und zuletzt Irisfarben.

Siehe auch bei galvanischer Metallfärbung die Methode von A. Watt.

Auf Neusilber (Legierung aus Kupfer, Zink, Nickel), Nickelin (Legierung aus Zinn und Antimon) und Argentin wird eine eigentümliche Marmorierung durch Erhitzen (Anlauffarben) hervorgebracht.

Näheres über die Behandlung zur Erzeugung dieser Farben siehe bei Kupfer (Seite 93).

Dunkle Farbentöne kann man durch die Arsenbeizen S. 147 und durch die Bollert'sche alkoholische Kupfernitratlösung erhalten. (S. 143.)

Schriftmetall (Legierung aus 5—10 Teilen Blei, 1 Teil Antimon) wird **schwarz** gefärbt, am besten mit einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure.

Biderymetall (Legierung aus 16 Teilen Kupfer, 4 Teilen Blei, 2 Teilen Zinn, 112 Teilen Zink) wird schwarz gefärbt durch eine Kupfervitriollösung oder eine solche aus Salmiak, Kupfervitriol, Kochsalz und Salpeter.

IX. Färben von Medaillen aus Rose'schem Metallgemisch.

Dieses gelingt nach Verly, wenn man sie mittelst eines Pinsels mit einer Auflösung von 4 Teilen krystallisirtem Grünspan

in 16 Teilen Essig überstreicht, trocknen lässt und mit einer sanften Bürste und gepulvertem Blutstein poliert, während welcher Operation man die Medaille öfter anhaucht und zuletzt rein bürstet. Um Medaillen aus Zinn zu bronzieren, verfährt er ebenso, nur überstreicht er die wohlgereinigten Gegenstände mit einer Lösung von 1 Gewichtsteil Eisenvitriol, 1 Teil Kupfervitriol und 20 Teilen Wasser, die er wieder abtrocknet. Auch müssen so bronzierte zinnerne Gegenstände mit einem sog. Goldfirnis gegen Einwirkung von Feuchtigkeit geschützt werden.

X. Färben des Aluminiums.

Schon Macadam hat auf eine Art von **Moirierung** aufmerksam gemacht, welche durch Ätzkalilauge auf der Oberfläche der aus Aluminium gefertigten Gegenstände hervorgebracht wird: sie ist dem Metallmoor analog, welchen Salzsäure auf der Oberfläche des Weissblechs erzeugt.

Die Farbe des Reinaluminiums I, wie es das Neuhausener Werk liefert, ist glänzend weiss, wie diejenige des Silbers. Diese reine Silberfarbe tritt am schönsten zu Tage bei Gegenständen, welche durch Rokillenguss rasch abgekühlt oder in Sand bei niederer Temperatur gegossen worden sind. Nach den Versuchen des Neuhausener Laboratoriums wird die Farbe des Aluminiums am **silberähnlichsten,** wenn man es in verdünnte Flusssäure legt und dann sorgfältig in laufendem Wasser abwäscht. Auch an sehr dünnen Blättern und Drähten ist die Farbe schön weiss, weniger auf frisch bearbeiteten Flächen. Längeres Walzen oder Hammern ohne Zwischenlage zwischen Hammer oder Walze und Metall geben letzterem einen bläulichen Schimmer. Auch nach längerem Stehen wird das Metall bläulicher als frisch bearbeitetes Silber. Es überzieht sich dann mit einem dünnen Häutchen, welches aber durch Waschen mit sehr verdünnter Salz- oder Flusssäure (1000 : 2) leicht und rasch beseitigt werden kann; auch ein schwacher Siliciumgehalt giebt dem Aluminium einen bläulichen Schimmer, der mit Zunahme des Siliciums in einen mehr grünen Ton übergeht. Ähnlich wie beim Silber lässt sich auch beim Aluminium (besonders etwas eisenhaltigem) eine schöne **Mattierung** erreichen. Man taucht die Gegenstände kurze Zeit in Natronlauge, bis überall reichlich Gasbläschen auftreten, wäscht dann gut mit Wasser und lässt zuletzt längere Zeit in starker Salpetersäure liegen.

Die Säure löst das Eisen oberflächlich weg, das Aluminium

aber verhält sich passiv. Gegen Natronlauge verhalten sich beide umgekehrt; dieselbe greift das Aluminium an, nicht aber das Eisen. So kommt es, dass die Oberfläche rauh wird und den Eindruck einer gleichmässigen Mattierung macht. Durch geeignete Oberflächenbehandlung lässt sich dem Aluminium auch der Farbenton des oxydierten Silbers geben.

Die Herstellung einer **reinen, weissen metallischen** Oberfläche erreicht man bei dem Aluminium am besten durch Beizen mit einer circa 10prozentigen und mit Kochsalz gesättigten Natronlauge, welche, um eine schöne mattsilberähnliche Farbe des Metalles zu erzielen, stets heiss angewendet werden muss.

Die Gegenstände bringt man zunächst etwa 15—20 Sekunden in die Lauge, nimmt sie wieder heraus, wäscht und bürstet sie ab. Hierauf beizt man nochmals und ungefähr eine halbe Minute lang, wobei an dem Metall eine lebhafte Gasentwickelung auftritt. Zuletzt wäscht man die Gegenstände gut ab und trocknet sie in Sägespänen.

Kupferhaltendes Aluminium lässt sich mit dieser Lauge ebenfalls sehr schön weiss beizen. Dieses Metall wird in der Beize zuerst braun bis schwarz und erreicht seine eigentliche Farbe erst, wenn man es nach dem Abwaschen kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure taucht, dann wiederum gut wäscht und wie oben gut trocknet.

Sehr hübsche Effekte erreicht man auch in der Weise, dass man einen Rohguss erst in obiger Weise mattiert und dann Verzierungen eingraviert.

Aluminium lässt sich durch Platinchloridlösung festhaftend **tiefschwarz** färben.

Eine **tiefschwarze** Farbe auf Aluminium erhält man ferner, wenn man die gut gereinigten Gegenstände mit frischem Eiweiss überzieht und langsam, bei steigender Temperatur, erhitzt. Die Farbe ist säurebeständig und kann von den Gegenständen nur durch starkes Reiben weggebracht werden.

Charles La Pierre versieht Aluminium mit einer **grauen** bis **schwarzen** Färbung, indem er den Aluminiumgegenstand nach dem Abbeizen mit Natronlauge in eine Lösung von Tannin, Gerb- oder Gallussäure bringt, hierauf trocknet und schliesslich mehr oder minder stark erhitzt. Wilhelm Grüne sen. trägt auf die Aluminiumobjekte Lösungen von Fetten, Ölen, Harzen u. dgl., z. B. von Schellack, Wachs, Talg, Asphalt, Olivenöl auf, welche er nachher stark erhitzt und so ein Einbrennen der Kohlen-

teilchen hervorruft. Neben den aufgeführten organischen Substanzen können Mineralsalze Verwendung finden, um die dekorative Wirkung zu erhöhen.

Ebensowenig wie Gegenstände aus Zink, lassen sich auch solche aus Aluminium direkt haltbar mit Lack- oder Ölfarbenanstrichen versehen. Friedrich-Lüdenscheid i. W. bringt einen sammetartig **mattschwarzen** Überzug auf Aluminium dadurch hervor, dass er dasselbe zunächst bei 60—70° in Schwefelsäure vorbeizt (3 Teile Schwefelsäure, 1 Teil Wasser) und dann in ein 30—35° C warmes Bad aus 150 Gramm Antimontrichlorid, 100 Gramm Manganonitrat, 20 Gramm geschlemmtem Graphit, 250 Gramm Salzsäure und 1 Liter 90 prozentigen Alkohol bringt. Der Alkohol wird hierauf abgebrannt, und der mit einem grauen Überzuge versehene Aluminiumgegenstand kann alsdann sofort mit einem Lackanstriche aus 1 Liter Alkohol, 50 Gramm Sandarak, 100 Gramm Schellack, 100 Gramm Nigrosin versehen werden. Man erhitzt schliesslich den Gegenstand in einem Ofen und reibt denselben mit Leinölfirnis ab, wodurch der gewünschte Effekt hervortritt.

Brüniert wird Aluminium mittelst des Verfahrens von Dr. Götting. Dasselbe beruht auf chemischer Veränderung der Metalloberfläche und besteht darin, dass käufliches Aluminium, welches auch Silicium, Eisen etc. enthält, in eine verdünnte Lösung von gewissen Salzen bei Gegenwart von Ammoniak getaucht wird, die hauptsächlich das oberflächliche Aluminium auflöst, während eine in verschiedenen Nuancen matt und blank herstellbare bräunliche Schicht, die eine Verbindung des Aluminiums mit Silicium, Eisen etc. darstellt, zurückbleibt. Dieser Überzug, welcher nicht abfärbt, giebt in der gewöhnlichen Form dem Aluminium etwa das Ansehen japanischer Bronze und macht es in jeder Beziehung bedeutend widerstandsfähiger.

Auf Aluminium lassen sich ähnlich wie beim Kupfer (Seite 83) durch Erhitzen Anlauffarben erzeugen.

Goldlack auf Aluminium siehe bei Eisen (Seite 198).

B. Galvanische Metallfärbung oder Metallochromie.

(Auch Galvanochromie.)

Die galvanische Metallfärbung beruht darauf, dass man eine in einer Flüssigkeit durch die Einwirkung des galvanischen Stromes sich bildende Verbindung an dem als Anode einge-

schalteten Metallgegenstand, welcher gefärbt werden soll, in mehr oder weniger dicker Schichte festhaftend niederschlägt, wodurch sich die verschiedenen Farben von grün bis purpurrot mit den Nebenfarben hellrot, blau, violett, gelb erzeugen lassen. Als Metallgegenstände, welche so dekoriert werden sollen, dienen hauptsächlich solche aus Kupfer, Tombak, Messing, welche vorher zweckmässig eine dünne, galvanische Vergoldung empfangen haben. Die gebräuchlichen Verfahren sind nachstehend beschrieben.

Herstellung von Farbentönen auf Metallen oder mit Metallen überzogenen Gegenständen auf galvanischem Wege nach Nobili, Böttcher und Walter.

Zur Erzeugung von Farbentönen auf Metallen oder mit Metallen überzogenen Gegenständen bereitet man vorerst eine Auflösung von Bleioxyd durch Kochen desselben in Ätzkalilauge. Man löst 100 Gramm Ätzkali in $^1/_2$ Liter Wasser und fügt 100 Gramm Bleiglätte hinzu, worauf man die Mischung 3 Stunden kocht. Nach dem Erkalten giesst man klar ab und verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser. Hierauf bringt man die Lösung in einen gehörig räumigen, aus porösem Thon gefertigten Cylinder, der sich in einem weiteren gläsernen Gefässe befindet, das mit Wasser gefüllt ist, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert ist. In den oben erwähnten Thoncylinder, der mit der verdünnten Lösung des Bleioxyds in Ätzkalilauge gefüllt ist, statt welcher Lösung man aber auch andere Salzlösungen in destilliertem Wasser, wie z. B. das essigsaure und basisch essigsaure Bleioxyd benutzen kann, wird der zu behandelnde Gegenstand nach sorgfältiger Reinigung von allem Schmutz oder Fett gebracht und der elektrochemischen Einwirkung auf folgende Weise ausgesetzt. Der positive Pol einer hinreichend kräftigen konstanten Batterie wird mit dem in der Bleioxyd- oder irgend einer anderen geeigneten Salzlösung befindlichen metallenen oder mit Metall überzogenen Gegenstand in Verbindung gesetzt, der negative Pol dagegen mit dem in dem gläsernen Gefäss befindlichen, mit Salpetersäure angesäuerten Wasser. Je nach der Verschiedenheit der Metalle erhält man in kurzer Zeit auf dem eingetauchten Gegenstande auch verschiedene Farbentöne, die schönsten auf Gold oder mit Gold überzogenen Gegenständen. Um die gewünschten Farbentöne zu erhalten, ist es nötig, die Gegenstände herauszunehmen und die erhaltenen Farben sorgfältig zu beobachten, da deren Töne von der kürzeren oder längeren Einwirkung des elektrischen Stromes abhängen. Hellere ergeben sich nämlich bei

kürzerer, dunklere oder ganz dunkle bei stattgehabter längerer Einwirkung des Stromes. Zur Erhaltung von gleichmässigen Farbentönen ist es durchaus notwendig, dass die auf dem Gegenstande abgelagerte Schichte eine gleiche Dicke hat, und um dies zu erzielen, muss der Apparat so eingerichtet sein, dass der in den Thon- oder Porzellan-Cylinder eingebrachte Gegenstand sowohl der negativen Elektrode, als auch dem porösen Zwischenkörper parallel ist, damit auf alle Punkte des eingebrachten Gegenstandes eine gleiche elektro-chemische Einwirkung statthat. Hat der Gegenstand die gewünschten Farbentöne erhalten, so reibt man ihn mit Leder und feinem Englischrot, wodurch die Farbentöne ein noch schöneres Aussehen erhalten.

Um farbige Ringe auf unseren in Rede stehenden Gegenständen zu erzeugen, bedient man sich, wenn dies auf Platin, Silber, Kupfer, Messing geschehen soll, des Nobili'schen Apparates, wo die eine Elektrode aus einer blanken Metallplatte, die andere aus feinem Platindraht in der Entfernung von $^1/_2$ Linie von der Platte besteht. In Lösungen von Phosphorsäure, kohlensaurem Kali, Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. erscheinen auf den genannten Metallen buntfarbige Ringe. Um einen monochromatischen Überzug auf platinierten Gegenständen zu erhalten, werden dieselben mit dem Nobili-Böttger'schen Apparat behandelt und Lösung von Mangansalzen zur Herstellung der gewünschten Farben angewendet. Durch Hitze wird der Farbenglanz noch erhöht.

Bergeat giebt folgende Anleitung zur galvanischen Färbung polierter Metallwaren.

Um zuerst eine zweckdienliche Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge zu erhalten, lässt man eine Lauge von 500 Gramm Ätzkali und 2 Liter Wasser mit einigen Löffeln von Bleioxyd (als Massikot oder gemahlene Bleiglätte) in einem ordinären Hafen unter Umrühren mit einem eisernen Löffel oder dergleichen anhaltend kochen und giesst, nachdem die Flüssigkeit beim Erkalten klar geworden, das Klare vom Bodensatze ab. Als Quelle eines galvanischen Stromes dient ein einfaches Bunsen-Element von der grösseren Sorte, mit mässig starker Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure in Thätigkeit gesetzt, oder zwei Daniell-Elemente, mit Kupfervitriollösung und verdünnter Schwefelsäure erregt, dergestalt mit einander verbunden, dass sie mit doppelter Spannung wirken. Die Stärke des Stromes ändert man wie gewöhnlich durch das Mass und den Konzentrationsgrad der Flüssigkeiten ab, mit denen man die Kette erregt, und passt sie

durch einige Versuche dem Bedürfnisse an. Es ist aber zu beachten, dass hier, nachdem sich auf das zu färbende Metall das Bleisuperoxyd abgelagert hat, noch ein Strom im Sinne der Kette von wenigstens der Stärke übrig bleiben muss, als nötig ist, in der oben erwähnten Bleiflüssigkeit Wasser zu zersetzen; je langsamer übrigens die Kette eine schöne Färbung bewirkt, um so besser hat man die Nuance in seiner Hand, und um so gleichförmiger und dauerhafter fällt sie aus.

Nach Bequerel soll die Bleilösung ein spez. Gewicht von 1,8 besitzen. Anstatt mit der alkalischen Bleilösung kann man auch ähnliche Farbentöne erzeugen, wenn man Lösungen von Grünspan, Bleizucker, Manganoxydulsalzlösungen, eine Kupfervitriol-Milchzuckerlösung und andere anwendet. Die Bleilösung eignet sich am besten zur Erzeugung der erwähnten Farben auf Messing und Neusilber, während Lösungen von Manganchlorür, Mangansulfat, Bleiacetat gut zur Färbung von Gold und Platin dienen können.

Sind galvanischer Apparat und Bleioxydkalilauge vorbereitet, so füllt man mit dieser einen Becher (oder eine Schale) aus Blei oder Messingblech von 2—4 mal so grossen Dimensionen, wie das zu färbende Objekt, an, verbindet ihn durch einen Draht mit dem Zink, das wohlgereinigte Objekt mittelst eines andern (Kupfer-) Drahtes mit der Kohle oder dem Kupferblech der galvanischen Kette und taucht es in die Bleiflüssigkeit des Bechers so unter, dass es dessen Wände nicht berührt. Nach einigen Augenblicken schon kann man es gefärbt wieder herausnehmen. Wir reden aber von Objekten mit krummer Aussenfläche.

Die Farbe selbst hängt von der Dauer ab, während welcher der galvanische Strom eingewirkt hatte, und geht auf Glockenmetall und geschmeidigem (gelbem) Messing von Goldgelb durch alle Nuancen eines blauen Blickes endlich in Grün über. Spätere Farben sind dunkel und glanzlos.

Nur einige Proben, die man in der Absicht macht, die höchste Annehmlichkeit der Färbung zu erreichen, belehren sogleich, warum sich die Farben nicht in gleicher Nuance über den Gegenstand verbreiten; man sieht nämlich, dass sie an seinen scharfen Rändern überhaupt da zuerst auftreten, wohin die Elektrizität ihre Richtung zu nehmen veranlasst ist; dass sie also an solchen Stellen bereits dunkel und verderbt sein können, indes sie an anderen noch nicht zur gewünschten Nuance gediehen sind,

und dass ferner diejenigen Stellen früher gefärbt wurden, welche näher an den Wänden des Bechers befindlich waren. Flächen, welche horizontal mit der Oberfläche der Flüssigkeit zu liegen kommen, werden zuletzt oder gar nicht gefärbt.

Die beiden ersten Fehler lassen sich grösstenteils durch gehörig grosse Becher von einer dem zu färbenden Gegenstand ähnlichen Form und durch vorsichtiges Eintauchen in ihre Mitte beseitigen; der dritte durch zweimaliges Eintauchen in vertikal entgegengesetzter Lage, in Fällen, wo dies überhaupt nötig werden sollte.

Glocken fallen nicht selten fleckig aus, wenn der Bleibecher, wie oben vorgeschrieben, bereits mit der Kette verbunden ist, wenn man sie eintaucht; rein gefärbt erhält man jene, wenn man sie zuerst eintaucht und dann erst den mit der Kette zu verbindenden Draht so lange an eine blanke Stelle des Bechers andrückt, als sie der Wirkung des Stromes ausgesetzt bleiben darf.

Dieser Handgriff hat jedoch einen höchst unwillkommenen Erfolg, wenn der galvanische Strom nicht stark genug ist, um auf der ganzen Oberfläche des eingetauchten Objektes Wasser zu zersetzen; denn alsdann belegt es sich mit einem weissgrauen Überzug von Bleioxyd und muss neuerdings gereinigt und poliert werden.

Auf die Art, wie man den Gegenstand in die Bleiflüssigkeit eintaucht, hat man bei Artikeln, welche aus dünnem Messingblech auf der Drehbank gedrückt und nach der Richtung ihrer Achse ganz oder zum Teil mit scharfem Rande offen sind, ganz besondere Aufmerksamkeit zu verwenden. Diese werden nämlich am schönsten durch einen sehr schwachen galvanischen Strom. Verfährt man aber, wie gerade angegeben, so überlaufen sie mit dem bezeichneten Überzug. Taucht man sie jedoch bei gehöriger Verbindung des Bleibechers mit der Kette allmählich und zuerst mit einem scharfen Rande ein, so kann der schwache Strom, auf eine kleine Fläche beschränkt, Wasser zersetzen und durch Bildung von Bleiüberoxyd färben; sobald aber ein Überzug von Bleiüberoxyd auf der eingetauchten Stelle gebildet ist, kann dieser nur langsam dichter werden, weil seine Spannung mit dem Metall, das er berührt, der Spannung in der Kette mächtig entgegenwirkt.

Durch keine Vorsichtsmassregel kann jedoch eine tadellose Färbung erzielt werden, wenn die Aussenfläche der Gegenstände nicht gehörig poliert und durch Abreiben mit Kalkpulver etc. oder dergleichen Reinigungsmitteln von allem befreit ist, womit

die Metalle beim Betasten beschmutzt werden können. Jede Berührung mit blosser Hand ist nach der Behandlung wahrnehmbar.

Ist einer der Gegenstände bei der Färbung misslungen, so kann mit der grössten Leichtigkeit die färbende Schicht wieder beseitigt und hierauf die Färbung, namentlich auf Glockenmetall, noch 2—3mal ohne besondere Politur wiederholt werden, wenn man den Gegenstand wie zuerst, jedoch mit Verwechselung der beiden Drähte der galvanischen Kette eintaucht und die Oberfläche durch Abreiben mit Kalk oder Kreide wieder vorbereitet.

Es ist leicht zu ersehen, dass das ganze Verfahren mit geringen Kosten verknüpft ist.

Auf gegossenem Messing und anderen unedlen Metallen der Legierungen, poliertes Eisen ohne Spitzen ausgenommen, fällt die galvanische Metallfärbung nicht ebenso schön aus, als auf Glockenmetall.

Mit einem Bunsenelement, einer Kupferplatte an dem Zinkpol, polierten kleinen Messinggegenständen an dem Kohlepol erhielt ich sehr schöne Irisfarben; die Gegenstände müssen trocken in das Bleibad gebracht werden, sonst entstehen Flecken; die schönsten Farben erscheinen nach den eigentlichen Irisfarben, nämlich gleichmässig bräunliche, grünliche — bläulich schwarze schillernde Farben. Auf Eisen erhält man weniger schöne Färbungen.

Nach Bequerel bringt man auf Stahl die Farben in nachstehender Flüssigkeit hervor:

Man löst 60 Gramm Kupfervitriol, 60 Gramm Milchzucker in 1 Liter Wasser und setzt soviel Kalilauge zu, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich zu einer lasurblauen klaren Flüssigkeit gelöst hat.

Auch auf Glockenmetall bringt die Flüssigkeit einzelne Farben, besonders blau und violett, so schön hervor, wie es mit anderen Flüssigkeiten nicht erreicht werden kann; die Farbe ist aber nicht haltbar, wie die mit Bleioxydnatron hervorgebrachte. Matthey wendet zum Färben von Metallen mittelst galvanischen Stromes eine Bleilösung und eine Eisenlösung an. Bereitung der Bleilösung:

Man kocht 125 Gramm Bleiglätte oder besser Massicot, durch Glühen von Mennige bereitet, welches sich leichter löst als Bleiglätte, 10 Minuten lang mit einer Lösung von 450 Gramm

Ätzkali in 1 Liter destilliertem Wasser. Nach dem Erkalten giesst man die klare Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Bleioxyd ab und verdünnt sie mit destilliertem Wasser, bis sie 24—25° Bé zeigt. In dieser Verdünnung giebt sie die glänzendsten Farben. Sie wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt; beim Gebrauche setzt sich daraus mit der Zeit kohlensaures Kali ab. Man kocht sie dann mit Ätzkalk, lässt absetzen und benutzt die klare Flüssigkeit aufs neue. Von Zeit zu Zeit muss man die Flüssigkeit wieder mit Bleioxyd kochen.

Bereitung der Eisenlösung.

Diese Flüssigkeit kann häufige Anwendung finden und ist in gewissen Fällen sogar unentbehrlich, weil sie Nuancen giebt, welche man mit Bleilösung nicht erhalten kann. Sie besteht aus einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Ammoniak und wird dargestellt, indem man eine frisch bereitete Lösung von Eisenvitriol in luftfreiem destilliertem Wasser mit etwas verdünnter Schwefelsäure und mit luftfreier Ammoniakflüssigkeit mischt, bis der anfänglich sich bildende Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Diese dargestellte Lösung muss sofort verbraucht werden, da sie sich an der Luft unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat alsbald zersetzt. Die mit Hilfe dieser Flüssigkeit dargestellten Farben sind weit haltbarer, als die mit der Bleilösung erhaltenen, sie sind lebhafter und ebenso fest als das Blau, welches durch Anlassen auf Stahl hervorgebracht wird.

Vorbereitung der zu färbenden Gegenstände. Man bringt die galvanische Färbung so viel als möglich auf einer nicht oxydierbaren Metallschichte an. Als Unterlage für das aus der Bleilösung sich ausscheidende Bleisuperoxyd eignet sich vorzüglich Gold oder eine vergoldete Fläche oder auch Platin. Auf letzterem bringt das Bleisuperoxyd ein prächtiges Blau, auf Gold dagegen grün hervor. Die Färbung des Silbers kommt jener der übrigen Metalle nicht gleich, weil dessen Oberfläche durch Oxydation sogleich matt wird. Je besser der zu färbende Gegenstand poliert ist, desto lebhafter werden die Farben; eine mit dem Polierstahl geglättete Fläche wird schöner, als eine blos mit Eisenoxyd polierte. Vor dem Färben wird jedes Stück sorgfältig mit wässeriger, noch besser mit alkoholischer Kalilösung gereinigt. Für grössere Artikel wendet man auch Kreide an. Nach der Reinigung dürfen die Gegenstände nicht mehr mit den Fingern oder einem Tuche be-

rührt werden. Als galvanischen Apparat benutzt man eine kleine konstante Batterie mit 2 Elementen.

Ganz geeignete Färbungen erhält man auch, wenn man einen mit dem + Pol verbundenen Gegenstand aus Kupfer in eine auf 60° C. erwärmte wässerige Lösung von Platinkaliumchlorid taucht. Es lagert sich eine festhaftende Platinschichte auf dem Kupfer ab, welche ihre Farbe aber bald verändert, indem sie eine immer dunkler werdende braune Farbe annimmt. Diese Färbung rührt zum Teil von Kupferchlorür her, welches sich gegen Ende der Operation mit dem Platin abscheidet.

Durch Waschen des polierten Kupfers mit verdünnter Essigsäure oder durch Abreiben mit Baumwolle und Englischrot kann man das Kupferchlorür entfernen, wodurch dann auch das Dunklerwerden aufhört.

Nach den Versuchen von A. Watt*) ergiebt sich für die galvanische (elektrochemische) Metallfärbung folgendes:

Wenn gewisse Salze, z. B. essigsaures Blei, der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt werden, so scheidet sich auf der Anode ein Metallsuperoxyd aus in Form eines dünnen Häutchens, das alle Regenbogenfarben zeigt (Nobili'sche Ringe).

Polierter Stahl giebt am leichtesten hierbei gute Erfolge. Für Verzierungen eignen sich aber Kupfer, Messing, Neusilber besser wegen ihrer geringen Härte.

Watt hat sich besonders mit der Herstellung dieser Färbungen auf Nickel, d. h. auf vernickelten Metallflächen, beschäftigt. Watt nahm z. B. mehrere Platten von 19, q. c. 35, polierte sie fein und vernickelte sie, worauf sie möglichst gut geglättet wurden. Eine frisch bereitete, filtrierte, gesättigte Lösung von essigsaurem Blei gab er in ein tiefes Glas und deckte zum Schutze gegen Staub dasselbe mit einer Glasplatte zu. Drei kleine Zink-Kupferelemente lieferten den Strom in Hintereinanderschaltung. Eine der vernickelten Platten wurde als positiver Pol in das Bad gelegt; die negative Elektrode wurde dann ins Bad gebracht, möglichst nahe an die Platte, aber ohne sie zu berühren. Sofort begann die farbige Ablagerung sich zu bilden, und in einigen Sekunden war das Maximum der Färbung erreicht. Die glänzenden Farben stachen in überraschender Weise von der polierten Nickelfläche ab, besonders wenn das Licht auf diese

*) Revue internationale de l'Electricité.

mittelst eines Blattes weissen Papiers geworfen wurde. Der Strom darf ja nicht zu stark sein.

Für die Praxis gilt, dass die Nickelschichte genügend dick sein muss, dass dieselbe aber mit ihrer Unterlage kein galvanisches Element bildet, wenn sie in die Bleilösung gebracht wird; denn sonst würde sich das Nickel ablösen. Das als Unterlage benutzte Metall muss frei von Lötern und Fehlern sein, sonst wird die farbige Schichte nicht schön. Bei Hervorbringen der Färbungen auf vernickelten Flächen bringt Watt einen Kupferdraht entlang dem Umfange der verlangten Zeichnung an, lötet in der Mitte der Zeichnung einen lotrechten Draht von etwa 15 mm an, verbindet ihn mit dem negativen Pol, legt die vernickelte Platte ins Bad, verbindet sie mit dem positiven Pol und nähert ihr nun das Drahtgerippe in streng horizontaler Lage. Man muss ferner darauf achten, dass kein Stückchen Bleischwamm, der sich an der Kathode absetzt, auf die Platte fällt und auf ihr weisse Flecken hervorbringt. Nach wiederholtem Gebrauche desselben Bades wird dasselbe durch freie Essigsäure sauer, und dann löst sich der farbige Niederschlag wieder teilweise in ihm auf. Den gefärbten Gegenstand muss man rasch aus dem Bade nehmen und im kalten Wasser abspülen.

Will man mehrere Zeichnungen auf einem vernickelten Stück hervorbringen, so muss man eine frisch bereitete neutrale Lösung benutzen. Zu saure Lösungen kann man durch Zusatz von Bleioxyd oder kohlensaurem Blei wieder brauchbar machen.

Auf Messingflächen kann man verschiedene Verzierungen durch Benutzung von mehreren verschiedenen Lösungen erzeugen. Eine schwarze Färbung erlangt man mit Platinchlorid.

Nach dem D. R. P. 56 720 wird eine schwarze rostschützende Patina auf Metallen, bestehend aus einer festhaftenden Schichte von Molybdänsesquioxyd erzeugt, indem der Gegenstand als negative Elektrode in eine Lösung aus 0,1 Ammoniummolybdat, 1—2 Ammoniumnitrat in 100 Wasser eingetaucht wird.

Nach dem Haswell'schen Verfahren wird auf Eisen oder Stahl ein blauschwarzer Überzug von Bleisuperoxyd erzeugt, indem die Gegenstände, z. B. Gewehrläufe, in eine mit salpetersaurem Ammonium versetzte Lösung von Bleinitrat als Anoden eingelegt werden.

Auf Eisen, Zinn, Kupfer, Messing und anderen Metallen wird nach dem Haswell'schen Verfahren ein blauschwarzer

Überzug hergestellt, indem man die Gegenstände als Anoden in ein Bad bringt, welches wie folgt hergestellt wird:

Es werden 8 Gewichtsteile salpetersaures Blei in 50 Teilen Wasser gelöst, und diese Lösung in 63,5 Teile = 50 Volumteile Ätznatronlösung (= spez. Gewicht 1,26 = 31° Bé) unter Umrühren eingetragen; in diese Lösung werden unmittelbar vor Beginn des Brünierens auf 1 Liter ca. 10 Gramm Mangankarbonat eingerührt. Dieser letztere Zusatz ist unerlässlich, da die Brünierung ohne dasselbe ein ganz verschiedenes Aussehen und ein anderes Verhalten zeigt. Dieselbe ist braunschwarz, rauh, ohne Glanz und sehr porig, während nach Zusatz von kohlensaurem Manganoxydul zu dem Bade dieselbe eine dunkelblaue schwarze Farbe mit bedeutendem Glanze zeigt und ausserordentlich dicht ist. Die Brünierung enthält Mangan.

C. Mechanische Metallfärbung.

Die mechanische Metallfärbung bezweckt, die Oberfläche der Metalle mit verschiedenartigen Farben, welche mittelst eines Bindemittels aufgetragen werden, zu versehen.

Diese Art der Metallfärbung, welche ich hier nur ganz anhangsweise behandle, genügt weder den künstlerischen oder ästhetischen Anforderungen, noch den Anforderungen, welche man an die Beständigkeit solcher Objekte zu stellen berechtigt ist, indem eine Verwendung solcher Gegenstände im Freien auf die Dauer fast ganz ausgeschlossen ist. Die mechanische Metallfärbung empfiehlt sich bei der Herstellung von Massenartikeln besonders wegen der Leichtigkeit, mit welcher man alle gewünschten Farbennuancen durch geeignete Mischung der Farbenmaterialien herstellen kann. Dabei darf aber nicht übersehen werden, dass bei der mechanischen Metallfärbung der Metallcharakter immer leidet, meist ganz oder zum grössten Teile verloren geht, indem immer der Charakter des Anstrichs vorwiegt und das Material, das Metall, nicht zur vollen Geltung kommen lässt.

Nachstehend behandle ich in Kürze die Hauptmomente der mechanischen Metallfärbung, worunter ich also alle auf Metallen, durch Bemalung, Anstrich, Auftragen von mit Bindemitteln versetzten oder auf solche aufgestäubten Bronzepulvern etc. hergestellten Färbungen verstehe, kurz alle die Färbungen zusammenfasse, bei welchen keine chemische Veränderung der Metalloberfläche bewirkt wird.

Bei der mechanischen Metallfärbung kommt in Betracht:

1. Die Vorbereitung der Metalle zur guten Annahme eines Anstrichs.

2. Herstellung und Mischung der Farbenmaterialien.

3. Verwendung geeigneter Bindemittel.

4. Art und Weise, die Farben mit den Bindemitteln auf den zu färbenden Gegenstand aufzutragen, wozu eine grosse Handfertigkeit und Geschicklichkeit notwendig ist, welche sich nicht durch die beste Beschreibung, sondern nur durch Arbeit und Erfahrung erreichen lässt.

Diese Art der Metallfärbung sollte nach meiner Ansicht, wenn es sich um die Herstellung von Gegenständen von kunstgewerblichem oder überhaupt künstlerischem Werte handelt, vollständig ausgeschlossen bleiben. Dieses Anstrichverfahren ist gut für die Herstellung von Massenartikeln, bei denen es auf die strenge Wahrung des Metallcharakters nicht ankommt, oder bei Gegenständen, bei welchen z. B. ein Metallüberzug nur zur Erreichung einer grösseren Festigkeit erzeugt wird, wie bei verkupferten und dann bemalten Gypsfiguren. Wo es sich aber darum handelt, einen Gegenstand als „Kunstobjekt“ auf den Markt zu bringen, wobei man erwarten darf, dass der Verfertiger einige Intelligenz, Fleiss und Mühe auf die Metallfärbung verwendet hat, soll nur die chemische Metallfärbung Anwendung finden.

Desgleichen ist die mechanische Metallfärbung in allen den Fällen auszuschliessen, in denen die Gegenstände, z. B. verkupferte Gypsfiguren oder verkupferte Gesimsstücke etc., den Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.

Was die Vorbereitung der Metalle zur mechanischen Metallfärbung anbelangt, so handelt es sich in vielen Fällen darum, die blanke Oberfläche zur Annahme des Anstriches geeignet zu machen, was durch Flüssigkeiten geschieht, welche die Oberfläche etwas angreifen und etwas rauh erscheinen lassen. Für Kupfer verwendet man am besten eine heisse Lösung von:

10 Teilen Grünspan,
5 „ Salmiak,
100 „ Essig (6 % Essigsäure);

für Messing dient eine

5—10 % Kupferchloridlösung;

für Zink wird nachstehende Zusammensetzung angewendet:

1 Teil Kupferchlorid,
1 „ salpetersaures Kupfer,
1 „ Salmiak,
64 Teile Wasser,
1 Teil Salzsäure.

Man streicht das Zink, resp. den Zinkgegenstand mit dieser Lösung an, worauf er gleich tiefschwarz wird; nach dem Eintrocknen entsteht eine dunkelgraue Farbe, auf welcher jeder Anstrich fest haftet.

Für die Behandlung der Metallgegenstände mit Bronzepulvern bleibt die Metalloberfläche blank, um die Wirkung der Bronzepulver nicht zu beeinträchtigen.

Nachstehend einiges über die Behandlung der Gegenstände vor dem Bronzieren nach Joh. Rhein.*)

Der in der mechanischen Metallfärbung erfahrene Verfasser sagt folgendes:

Kleine guss- und schmiedeeiserne Gegenstände müssen ganz dünn mit Leinöl gestrichen und über Kohlenfeuer abgebrannt, d. h. so stark erhitzt werden, bis das Öl eingedrungen und der Rückstand verdunstet ist; will man einen braunen Grundton erzielen, so setze man dem Leinöl etwas grünen Zinnober zu.

Dieses Verfahren bezweckt, dass das Öl in die äussere poröse Schicht des Eisens eindringt und dasselbe vor Rost schützt; zu bemerken ist noch, dass an den Gegenständen nichts weich gelötet sein darf; alte und verrostete Gegenstände müssen vorher mit einer Kratzbürste gereinigt werden; man kann dieselben auch in einer starken Lauge von calcinierter Soda kochen und mit einer steifen Bürste reinigen; wenn es die Spannung, Form etc. zulässt, glühe man dieselben schwach aus vor dem Kratzen und Ablaugen.

Alte Metall-, Zinkguss- etc. Gegenstände, die schon bronziert oder lackiert waren, werden in der Lauge behandelt, und falls nicht alles abgeht, die betreffenden Stellen mit einem Gemisch von Weingeist und Terpentinöl abgerieben.

Bei neuen Zinkgegenständen ist es vorteilhaft, dieselben vor dem Bronzieren durch Eintauchen in mit Salzsäure geschwängertes Wasser dunkel zu färben, grössere Gegenstände bestreicht man damit.

---

*) Der geübte Bronzeur von Joh. Rhein, Fabrikant (Karl Scholtze, Leipzig).

Das Wasser kann man so ansäuern, dass die Gegenstände blauschwarz werden, in diesem Falle muss mit viel Wasser abgespült werden; überhaupt ist darauf zu achten, dass das Bad nicht zu stark ist und zerstörend auf das Zink wirkt; die Gegenstände darf man überhaupt nur ganz kurze Zeit in dem Bade lassen, dass nur die äussere Schicht davon angegriffen wird.

Neue, trocken oder nass geschliffene Eisenteile lasse man sofort nach beendigter Arbeit an einem heissen Ort anlaufen oder glühe dieselben schwach aus, ehe man mit Leinöl einbrennt. Geschliffene, überhaupt ganz glatte Gegenstände oder Flächen müssen ganz dünn mit Leinöl gestrichen und mit einem Baumwoll-Läppchen leicht abgeputzt werden, damit nach dem Einbrennen keine Ölfleckchen und Staubfasern vorkommen. Beim Bronzieren (Schattieren) nehme man darauf Rücksicht und bronziere etwas kräftiger, als man momentan liebt, weil die Bronzieruugen (Schattierungen) mit der Zeit zurückgehen, das heisst, weil dann weniger Bronze sichtbar bleibt, als nach sofort beendeter Arbeit.

Alle Bronzeüberzüge, bei denen das Putzleder zur Anwendung kommt, müssen auf ziemlich fettem Kopallack ruhen; hierzu zählen hauptsächlich solche Gegenstände, welche irgend eine Einlage bekommen.

Ohne künstliche Wärme wird die Arbeit weniger schön; die Putzleder müssen vor dem Gebrauch erwärmt werden. Man verwende niemals einen Pinsel, mit dem man Gold oder Kupfer bronziert hat, zu Silber oder umgekehrt, ohne denselben vorher gehörig gereinigt zu haben; hierzu nimmt man warmes Sodawasser und Schmierseife; Lack- und Olpinsel müssen vorher mit Terpentin gereinigt werden, überhaupt muss das Reinigen der Pinsel öfter geschehen; nach dem Reinigen spitzt man die Pinsel mit der Hand zu.

Pinsel, die man zuweilen zum Anlegen verwendet, stellt man, um dieselben weich zu erhalten, in ein cylindrisches Gefäss, in welches man die Lackreste giesst und mit Terpentin dünn erhält.

Die Pinsel müssen zum Anlegen, Bronzieren oder Vernieren immer dem Gegenstand, bezw. der zu bearbeitenden Fläche angemessen sein.

Die Borstenpinsel zum Bronzieren müssen geschliffen (weich) und rund, stumpf zugespitzt sein; dieselben dürfen auch nicht zu kurz sein, weil sonst Bronze und Firnis zu sehr leiden und der Gegenstand hierdurch an Glanz verliert.

Beim Bronzieren muss der Pinsel öfter zwischen den Fingern gewendet und gedreht werden, damit die Bronze gleichmässig aufgetragen wird und der Pinsel seine abgerundete Form behält.

Beim Schattieren, d. h. wenn die erhabenen Stellen stark und die niederen schwach bronziert werden, muss der Pinsel immer quer über die erhabenen Stellen, Linien, Konturen etc. bewegt werden, damit der Pinsel diese kräftiger berührt als die niederen und infolge dessen mehr Bronze dahin abgiebt.

Die Lackgefässe sollen eine cylindrische Form haben und nicht zu eng sein, damit man den Pinsel bequem eintauchen kann; gusseiserne Lackgefässe sind anderen vorzuziehen, weil man die Lackrückstände (Harz etc.) durch schwaches Ausglühen leicht daraus entfernen kann.

Beim Bronzieren halte man den Gegenstand zum Wenden und Drehen womöglich an einer weniger empfindlichen Stelle und fasse denselben nicht bald hier, bald dort an, weil derselbe dadurch verliert.

Das Befühlen der Gegenstände, ob es Zeit zum Bronzieren ist, geschieht mit der äusseren Fingerseite. Die rechte Zeit ist eingetreten, wenn der Lack, Firnis etc. nur noch wenig klebt, d. h. wenn man beim Befühlen nur noch ganz wenig Widerstand findet.

Beim Bronzieren hat man hauptsächlich darauf zu achten, nicht zu viel und nicht zu wenig Terpentinöl in den Pinsel aufzunehmen. Hat man zu viel, dann verliert die Bronze ihren Glanz, und die Arbeit wird unschön; hat man zu wenig, dann hält der Pinsel das Bronzepulver nicht; dies lagert sich stark auf die tieferen Stellen, und die Arbeit wird ebenfalls unschön.

Beim Beginn des Bronzierens entfaltet man das Briefchen (Umhüllung) mit der betreffenden Bronze, beschwert die beiden oberen Enden, lässt je nach der Grösse des Pinsels einen, auch zwei Tropfen Terpentinöl auf das Glanzpapier fallen, nimmt das Terpentinöl in den Pinsel auf, feuchtet denselben durch Verwischen auf dem Papier gleichmässig damit an, nimmt ein klein wenig Bronze auf, verteilt dieselbe ebenfalls durch Verwischen gleichmässig in dem Pinsel, fährt damit einige Male über die äussere Handfläche oder einen Streifen Papier, um den grellen Bronzeton, der sich sonst ergiebt, abzuschwächen und um zu sehen, ob das Terpentinöl in richtigem Verhältnis zur Bronze ist;

ist dies der Fall, dann beginnt man mit dem Bronzieren, und hat man hauptsächlich darauf zu achten, dass man zum Schattieren nur ganz wenig Bronze in den Pinsel aufnimmt.

Beim Anlegen mit Kopallack etc. achte man darauf, dass die Anlage nicht zu stark und ja recht gleichmässig wird, weil die stärker (reichlicher) gestrichenen Stellen und Partien nicht ebenso wie die übrigen zur Bronzeaufnahme geeignet sind.

Das Vernieren der bronzierten Gegenstände, worunter man das Überziehen derselben mit Weingeistlack versteht, geschieht mit einem Fischpinsel; womöglich erwärmt man die Gegenstände vorher.

Beim Vernieren muss man den Pinsel nach jedesmaligem Eintauchen abstreichen, fährt nicht zu rasch über die bronzierten Flächen, Partien etc. und nicht öfter über ein und dieselbe Stelle; Bläschen, welche sich beim Vernieren bilden, lasse man ruhig gehen, dieselben vergehen von selbst wieder.

Wenn bei Schattierungen der Grund matt sein soll, was sich bei vielen Gegenständen gut macht, dann berühre man beim Vernieren nur die höheren Stellen mit dem Pinsel.

Im hauptsächlichen Interesse des Bronzeurs liegt es, nur vorzügliches, erprobtes Material zu verwenden, Kopallack.

Guter, zur Bronzierung verwendbarer Kopallack soll in 8—10 Minuten nach dem Anstrich zur Aufnahme der Bronze geeignet sein.

Unter Putzleder versteht man ein Stück sämisch gegerbtes Schaffell oder Wildleder.

Was die Wahl der Farben anbelangt, so kommen zur Anwendung hauptsächlich die verschiedenen Bronzepulver, wie Kupferbronze, Messingbronze, Silberbronze (Zinngrau), Musivgold, Antimongrau, allein oder in Mischungen mit Graphit, Blutstein, Chromgelb, Berlinerblau, kohlensaurem Kupferoxyd, Grünspan, Umbra, Zinnober, Schweinfurtergrün, Zinkweiss, Kienruss, Ultramaringrün und -blau, Erdfarben, Chromoxyd u. s. w., ferner gefärbte Lacke und Firnisse. Mit letzteren kann man durch geeignete Anwendung oft schöne Färbungsnuancierungen hervorbringen.

Dazu bemerken wir noch, dass die mit Anilinfarben gefärbten Lacke am Lichte verblassen.

Als Bindemittel werden vor allem verwendet: Leinölfirnis, Weingeistlacke, Dammarlack, Kopallack, Bernsteinlack, überhaupt die verschiedensten Harzlösungen, ferner Guttapercha-

lösungen in Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, Wachslösungen, Paraffinlösungen, Asphaltlack, Wasserglaslösung, Celluloidlösungen und andere.

Schöne Metallfärbungen sah ich u. a. ausgeführt mittelst Eisenoxyd und Eiweisslösung, Chromoxyd und Wasserglaslösung. Hübsche Färbungen lassen sich auch mit gefärbten Celluloidlösungen herstellen. So wird z. B. nach Dr. Perls Verfahren eine Imitation vergoldeter Waren auf folgende Weise hergestellt: Die Gegenstände werden zuerst in Celluloidlösung (Zapon) getaucht und getrocknet. Hierauf kommen dieselben in eine mit Alizarinfarben gefärbte Celluloidlösung (Färbebad); diese Färbung ist sehr festhaftend, selbstredend aber nicht lichtbeständig. Für Färbungen eignen sich auch mit Asphalt gefärbte Zaponlösungen.

Bronzelack für Eisen.

1. Man fügt zu $^1/_2$ Liter Methylalkohol 112 Gramm Schellack und 14 Gramm Benzol, stellt die Flasche an einen warmen Platz und schüttelt die Mischung öfter um. Wenn der Schellack gelöst ist, stelle man die Flasche 2—3 Tage an einen kühlen Platz, damit die Lösung sich kläre, giesse dieselbe vorsichtig vom Bodensatze in eine andere Flasche ab und verkorke dieselbe gut, um den Inhalt zur feinsten Arbeit zu benutzen. Zu dem in der ersten Flasche gebliebenen Inhalte giesse man soviel Weingeist, dass sich die Masse gut mit dem Pinsel verstreichen lässt, und giesse die Mischung durch ein feines Tuch; dieselbe lässt sich als Grundieranstrich und für gröbere Artikel verwenden. Will man einen Anstrich herstellen, so mische man zu der erforderlichen Quantität der zweiten Flüssigkeit soviel grünes Bronzepulver, als nötig ist. Um die Nuancen zu verändern, kann man für dunklere Töne etwas Lampenschwarz, für hellere roten und gelben Ocker beimischen. Das anzustreichende Eisen muss rein und glatt sein, und es wird der Anstrich recht dünn mit einem weichen Pinsel aufgetragen; nachdem der erste Anstrich getrocknet ist, giebt man einen zweiten und wiederholt den Anstrich so oft, bis man eine schöne, gleichmässige Bronzefläche erhalten hat. Die erhabenen Stellen bestreicht man ganz schwach mit dem freien Firnis und trägt Goldbronze auf dieselben, worauf man nach dem vollständigen Trocknen das Ganze nochmals mit dem Firnis überstreicht.

2. Man löst 1 Teil Dammarharz in 2 Teilen Terpentinöl auf und streicht damit das sorgfältig gereinigte Eisen mit einem halbharten Pinsel an. Wenn der Anstrich nur noch ein

wenig klebt, trägt man mit einem anderen, auch nicht sehr weichen Pinsel die entsprechende Bronzefarbe auf, indem man gleichzeitig einen Bogen Glanzpapier unterhält, um die abfallende Bronzefarbe aufzufangen. Schliesslich stäubt man die nicht anhaftende Bronzefarbe mit einem Haarpinsel von dem bronzierten Gegenstand ab und überputzt denselben gehörig.

Im Nachfolgenden geben wir teils im allgemeinen, teils in einigen Beispielen dem Ausführenden einige Anhaltspunkte, in welcher Art die mechanische Metallfärbung auszuführen ist.

Bronzepulver aller Farben werden durch Färben mit Anilinfarben hergestellt.

Z. B. stellt man blaue Bronze nach L. Müller wie folgt dar, durch Färben der sogenannten Silberbronze (Zinnpulver).

Man nimmt die nasse Bronze und giebt sie in eine Porzellanschüssel mit einer Lösung von Anilinblau, bestehend aus 15 Gramm Anilinblau in $1^1/_2$ Liter Spiritus gelöst, übergiesst die nasse Bronze und rührt sie so lange in der Schüssel herum, bis die Bronze trocken ist. Diese Manipulation muss 6—8 mal wiederholt werden, bis man die gewünschte blaue Farbe erhält. Ist die Bronze dunkel genug, so wird sie in warmem Wasser ausgewaschen und bevor sie ganz trocken ist, auf 1 Kilogramm Bronze ein Esslöffel voll Erdöl gegossen, welches man innig vermengt und dann an der Luft den Geruch durch einige Tage verflüchtigen lässt.

Die Bronze soll vor dem Färben in einer 0,5 prozentigen Alaunlösung einige Stunden lang gekocht werden; dann wäscht man aus und bringt ins Färbebad.

Auf ähnliche Weise färbt man alle Bronzepulver mit den verschiedenen Anilinfarben.

Über das Bronzieren des Metalles durch Auftragen sagt L. Müller in seiner „Bronzewarenfabrikation" folgendes:

Man bedarf hierzu eines guten Leinölfirnisses. Wenn der Gegenstand eine Goldbronze erhalten soll, so reibt man mit dem Firnis auf einem Reibstein so fein als möglich etwas Ocker ab, der mit Schwarz und Blau so vermischt wird, bis die Farbe schmutzig grün sich äussert. Diese Farbe trägt man in 2—3 Schichten mittelst eines weichen Borstenpinsels auf den Gegenstand auf, die ersten beiden Schichten müssen vor dem Anstrich der nächsten gut trocken sein, nur der letzte Anstrich muss noch

halbtrocken mit der pulverisierten Bronze überzogen werden, die mit einem feinen Haarpinsel aufgetragen wird. Die Vertiefungen des Gegenstandes werden nicht mit Bronzepulver bedeckt. Ist der letzte Firnisanstrich auch trocken, wird die überflüssige Bronze mit einem straffen Pinsel abgestäubt. Anstatt des oben angegebenen Ockers kann man als Farbenmischung grünen, dunklen Zinnober anwenden. Die Goldbronze ist bei Messing und Bronzemetall die natürliche Farbe, welche durch das Gelbbrennen hervorgerufen wird und mit einem Metalllack, Goldfirnis, Goldlack überzogen ist. Der Goldfirnis bildet einen Hauptfaktor bei der Goldbronze, denn nur durch denselben wird eine schöne, feurige Goldbronze erzeugt.

Eisen, Zink, Zinn und Blei giebt man Goldbronze durch Auftragen von Firnisfarbe und Aufstreichen oder Aufstauben von Blattgold, Musivgold oder Goldbronze. Wenn man Gusseisen-Gegenstände bis zum Schwarzanlaufen heiss macht und in der Hitze dieselben mit einer Kupfer- oder Messingkratzbürste tüchtig überbürstet, so wird sich schnell so viel Kupfer oder Messing aufbürsten, dass die Gegenstände wie aus Kupfer oder Messing bestehend aussehen werden und somit eine rote oder gelbe Bronze erlangen. Man bürstet dann solange, bis die Gegenstände bis zur Zischwärme erkaltet sind; würde man das Verfahren noch länger fortsetzen, so würde die Farbe wieder abgebürstet werden. Werden nun diese Gegenstände mit einem guten Bronzelack leicht überzogen, sodass dieselben einen ruhigen, milden Glanz erhalten, so sind sie wirklichen Bronzegegenständen täuschend ähnlich. Die Höhen erscheinen dann alle hellmetallfarbig und die Tiefen dunkelmetallfarbig.

Soll der Metallgegenstand ein Silberbronze-Ansehen erhalten, so werden zuerst auf das Metall 2 — 3 Schichten Bleiweiss, das in dem oben erwähnten Firnis fein abgerieben worden ist, und dem durch einen Zusatz von fein geriebenem Kienruss eine nicht gar zu blasse silbergraue Farbe erteilt wurde, aufgetragen. Bezüglich des Trocknens sind dieselben Regeln wie bei der Goldbronze zu beobachten. Wenn die letzte Schicht noch nicht ganz trocken, trägt man auf die erhabenen Stellen des Gegenstandes die Silberbronze auf, wobei ebenso verfahren wird, wie bei der Goldbronzierung angegeben ist; die vertieften Stellen werden mit Silberbronze ausgespart. Silberbronze ist auf einem Metallgegenstand vorhanden, sobald zwischen Goldbronze zur Abwechselung versilberte Teile vorkommen. Metallgegenstände werden silber-

bronziert, wenn man sie mit Lack- oder Firnisfarbe überzieht und ganz gleich wie bei der Goldbronze Musivsilber oder Silberbronze aufstreicht oder aufstäubt.

Kupferbronze.

Eisen und Zink erhalten eine Kupferbronze, wenn man dieselben zuerst mit einer braunen Lack- oder Firnisfarbe überzieht. Ist diese fast trocken, so streicht oder stäubt man, wie bei jeder anderen Bronze, Kupferbronze auf dieselben auf. Auch kann man Kupferbronze mit Spirituslack mischen und zugleich mit dem Lack auftragen.

Die braune, kupferähnliche Bronze für Zinkgegenstände ist Spirituslack, welchem man durch Beimischen von mit Spiritus abgeriebener Farbe den kupferähnlichen braunen Ton giebt. Die Zinkgegenstände müssen vollständig blank sein. Durch Überbürsten, Abkratzen mit einer feinen Kupferbürste erhalten dieselben einen rötlichen Überzug, welchen man mit einem farbigen, aber leichten Spirituslack überlackiert.

Rote Bronze wird durch Auftragen von rotem Bronzelack oder von rotem Bronzepulver oder rotem Musivgold erzeugt. Beim Bronzieren mit rotem Bronzelack müssen die Metallgegenstände rein und blank sein, weil jeder Schmutz und Fleck durch den Lack durchscheint. Soll der Lack aufgetragen werden, so trägt man mittelst eines Pinsels auf den vorher gelinde erwärmten Metallgegenstand gleichmässig auf. Soll der Gegenstand mit metallischer roter Bronze bronziert werden, so muss derselbe zuerst mit einer Lack- oder Firnisfarbe überzogen worden sein. Ist dieser Überzug fast trocken, so streicht oder stäubt man die Bronze mit einem Sammtläppchen oder einem weichen Pinsel auf.

Grüne Bronze kann auf Zinn, Zink und Blei nur durch Auftragen von einem grünen, mattglänzenden Bronzelack oder durch Auftragen von grüner Firnisfarbe erzeugt werden. Das Grün zur Bronzefarbe mischt man am besten mit Frankfurter Schwarz und Chromgelb. Die meisten Bronzen auf Eisenguss sind wohl Lack- oder Firnisbronzen, doch dürfen dieselben nicht zu glänzend angelegt werden, sonst erhalten die Gegenstände ein unmetallisches Ansehen; nur ein ruhig geschwächter Bronzeglanz giebt dem Gegenstande ein echtes Ansehen.

Auch Blechwaren werden durch Auftragen von Lackbronzefarben bronziert und, wenn die Lackfarbe trocken ist, metallische, rote, gelbe, oder Gold-, sowie weisse oder Silberbronze aufgewischt. Vor dem Lackieren müssen die Gegenstände mit ge-

pulvertem Bimstein, Asche oder Hirschhorn oder dergleichen abgerieben werden. Feine Waren sollen nach jedem Lackfirnisanstriche, mit Ausnahme nach dem letzten, geschliffen werden. Sind an den Waren Verzierungen, Blumen, Figuren etc. angebracht, so darf nach diesem Anstrich nicht geschliffen werden, sondern erst, wenn die Malerei mit Lack überzogen ist. Gewöhnlich werden zum Schlusse nach dem Auftragen der Bronze alle Blechwaren noch einmal mit einem hellen, durchsichtigen Lack überzogen.

Kleinere Gegenstände aus Zinkguss können nur mittelst der besten und fettesten Lacke bronziert werden, da weniger gute und weniger fette Lacke bewirken, dass die Gegenstände zu rasch durch das Wasser zerstört werden. Sind dieselben aus Sandform gegossen, müssen sie gut ziseliert worden sein. Sollen grosse Zinkgussgegenstände, wie Kronleuchter u. s. w., bronziert werden, so ist, wenn der Guss gelungen ist, ein Ziselieren nicht nötig, da bei Lackbronzen grösserer Gattung vieles Unglatte, Unsaubere verdeckt wird.

Bei dem Bronzieren von ornamentalen und monumentalen Zinkgussgegenständen durch Lackfarben dürfen dieselben nicht hochglänzend sein, es muss vielmehr ein mattglänzender, ruhiger Ton herrschen; durch das Aufstäuben und Aufwischen von metallischer Bronze wird wohl, wenn die Lackfarbe glänzt, der Glanz gemildert, schöner ist es jedoch immer, wenn solcher nicht vorhanden ist.

Das Bronzieren mit Lackfarben oder durch Auftragen verlangt vor allem Übung, sowie Schönheitssinn und Geschmack, um immer den richtigen Ton in den Farben zu treffen. Bei allen angeführten Farben können Nuancierungon vorkommen, und man muss immer, je nach dem Gegenstande, stets das Richtige zu treffen wissen. Beim Bronzieren mit metallischem Gold, Rot oder Silber, wo der Gegenstand nur schön aussieht, wenn er in der Tiefe dunklere Farben hat und nur die Höhen durch eine hellere Bronze hervorleuchten, muss eben verstanden werden, ein allmähliches Übergehen vom Dunklen zum Hellen hervorzubringen und die Nuancierung natürlich darzustellen; hierzu giebt es aber keine Anleitung, sondern oft eigene Kunstgriffe, und vor allem ist da die Praxis die beste Lehrmeisterin. Nach Hartmann bronziert man die Metalle am schönsten, wenn sie sich in ganz blankem Zustande befinden, und kann man durch geschicktes Auftragen der Bronze mittelst eines weichen Pinsels und Ver-

reiben derselben gewissen Stellen einen stärkeren und anderen einen schwächeren Glanz erteilen, wie es eben die Beschaffenheit der betreffenden Fläche fordert. Es wird auch empfohlen, die zu bronzierenden Metallgegenstände sehr leicht mit Leinöl einzureiben und die Bronze aufzutragen. Es ist nun allerdings wahr, dass in diesem Falle die Bronze viel leichter und besser haftet, als an der blanken Metallfläche, aber infolge der Einwirkung der im Öl enthaltenenFettsäuren verliert der Bronzeüberzug bald seinen Glanz und wird grün, indem sich ölsaures Kupferoxyd bildet.

Nach einem anderen Verfahren bestreicht man die Metallgegenstände mit einer sehr verdünnten Auflösung von Paraffin in Benzin und lässt den Anstrich trocknen. Die ungemein dünne Schicht von Paraffin, welche in diesem Falle auf der Metalloberfläche hinterbleibt, wirkt ähnlich wie die Fettschichte befestigend auf das Bronzepulver, jedoch mit dem Unterschiede, dass sie keine chemische Wirkung auf dasselbe äussert.

Das Auftragen des Musivgoldes auf Metalle, z. B. auf Kupfer oder Messing, erfolgt, indem man ein Gemisch aus 1 Teil Musivgold und 4 Teilen Schlemmkreide mittelst eines angefeuchteten Leinwandballens fest aufreibt; das Metall erhält hierdurch ein goldähnliches Aussehen, und wird der Überzug noch zweckmässig durch Bestreichen mit einem guten, elastischen Lacke geschützt.

Eisengegenständen giebt man einen leichten Anstrich von grünem Zinnober, bepudert den trockenen Anstrich leicht mit Musivgold und verreibt dasselbe mittelst eines grossen Pinsels aus sehr weichen Haaren.

Verfahren, eine schöne Kupferbronze zu erzielen nach J. Rhein.

Zu je $^1/_8$ Liter Siccativ nimmt man ca. 20 Tropfen rohes Leinöl, mischt dies gehörig, legt damit an und bronziert mit Kupferbronze, welcher man ein wenig roten Zinnober beigemischt hat, mit einem Haarpinsel, aber trocken, d. h. ohne den Pinsel vorher mit Terpentinöl angefeuchtet zu haben.

Bronze und Zinnober müssen selbstverständlich recht innig vermischt werden; auch ist darauf zu achten, nur ganz wenig Bronze in den Pinsel aufzunehmen; man wiederholt das Verfahren öfter, bis der gewünschte Lüster erfolgt, alsdann lässt man den Gegenstand langsam trocknen und verniert mit rötlich braunem Weingeistlack.

Eine andere Art für eine schöne Kupferbronze.

Nachdem der Gegenstand mit Kopallack angelegt, bronzier man mit einer Mischung von viel Kupferbronze, Graphit und Umbra (Casseler Braun), welches innig zusammengemischt sein muss. Nach dem Trocknen verniert man mit verdünntem braunen Weingeistlack, legt alsdann mit einem feinen Borstenpinsel die erhabenen Stellen mit magerem Kopallack an und bronziert hierauf mit einer Kupferbronze; der Bronzestaub, welcher in die tiefen Stellen gefallen ist, muss mit einem reinen Haarpinsel ausgestaubt werden; um dies zu ermöglichen, wurde der Weingeistlack angewandt.

Zum Schluss verniert man den Gegenstand mit braunem oder rötlichbraunem Weingeistlack; noch sei bemerkt, dass alle Bronzierungen, wenn nicht speziell anders vorgeschrieben, langsam getrocknet werden müssen.

Eine matte Kupferbronze nach J. Rhein.

Man reibe Umbra, Graphit und viel Kupferbronze mit Siccativ zu einer braunen Farbe, gebe damit dem Gegenstand vermittelst eines feinen Borstenpinsels einen vollständigen Anstrich, bronziere (schattiere) unmittelbar darauf mit einem Haarpinsel die erhabenen Stellen mit einer Kupferbronze und verniere, wenn der Gegenstand trocken ist, mit Weingeistlack.

Die Bronzierung wird etwas heller, wenn man nach dem braunen Anstrich trocknet, mit magerem Kopallack anlegt, darauf bronziert, wieder trocknet und verniert.

Beim Anreiben der braunen Farbe empfiehlt es sich, ab und zu einige Tropfen Terpentinöl zuzugiessen, weil das Siccativ sehr rasch trocknet.

Sehr schönes Braun für glatte und mit glatten Stellen versehene Gegenstände.

Man lege den Gegenstand vermittelst eines Fischpinsels mit Kopallack vorsichtig an und zwar so, dass derselbe einen dünnen, gleichmässig glatten Überzug bekommt; wenn erhabene Verzierungen (glatte oder wellenförmige) vorhanden, bronziert man diese kräftig mit reiner Kupferbronze, und die tiefliegenden Stellen, ob glatt oder verziert, mit Kupferbronze, der man viel Graphit zumischt.

Das Auftragen der mit Graphit gemischten Kupferbronze geschieht trocken (ohne Terpentin in den Pinsel zu nehmen).

Hierauf wird der Gegenstand getrocknet, wenn dies geschehen, wiederholt vorsichtig mit Kopallack angelegt und erhabene, wie tiefe Stellen mit reiner Kupferbronze leicht bronziert und gut getrocknet.

Diese Bronzierung wird mit in Terpentinöl aufgelöstem Wachs überzogen, und wird durch Putzen mit dem Leder Glanz erzeugt.

Ist der Gegenstand etwa zu hell geworden, dann muss derselbe vor dem Wachsüberzug mit Graphit gebürstet und dann erst weiter behandelt werden.

Siamesisch Antik (grünlich-schwarzen Überzug mit grüner Einlage [Patina] ohne Bronzefarbe herzustellen) nach J. Rhein.

Man reibe Chromgrün und Zinkweiss mit Terpentinöl zu einer weisslichgrünen Farbe, vermische dieselbe mit Kopallack und trage solche auf, wobei hauptsächlich die tiefen Stellen berücksichtigt werden müssen, dass dieselben damit überzogen werden.

Ist der Gegenstand reich verziert, so überstreicht man denselben vollständig damit und trocknet.

Nun reibe man grünen Zinnober, Graphit und Schwarz mit Terpentinöl zu einer grünlichschwarzen Farbe, vermische dieselbe mit Kopallack und überstreiche damit die höheren Partien vollständig, lasse aber die tieferen unberührt, so dass der erste Anstrich in den tiefen Stellen wie Kupferoxyd erscheint; nach dem Trocknen wird mit Weingeistlack verniert. Bei dem Anstreichen handhabe man den Pinsel wie beim Bronzieren.

Ultramaringrün nach J. Rhein.

Nachdem man den Gegenstand mit magerem Kopallack angelegt, überpinselt man denselben oder nur die zu bronzierende Fläche trocken mit einem Haarpinsel mit Ultramarin-Grünbronze, lässt langsam und staubfrei trocknen und kann man, wenn die Bronze gut ist, vernieren.

Bedeutenden Effekt macht der Gegenstand, wenn man die erhabenen Stellen mit Gold- oder Silberbronze markiert oder einzelne bevorzugte Partien mit Blattgold vergoldet.

Schwarz-Oxyd nach J. Rhein.

Man legt den Gegenstand mit fettem Kopallack an, überpinselt denselben rechtzeitig mit feinst geschlemmtem Graphit, wie solcher in den Bleistiftfabriken verarbeitet wird, und trocknet, nachdem vorher mit einem Haarpinsel abgestaubt worden ist.

Das Auftragen kann auf zweierlei Art geschehen: entweder durch zartes Einreiben mit einem Haarpinsel oder unter Anwendung eines weichen Borstenpinsels; bei der ersten Art muss nach dem Trocknen mit einer ziemlich steifen handlichen Bürste gebürstet werden, bis ein hoher Glanz erzielt ist. Bei der zweiten Art wird der Borstenpinsel wie beim Bronzieren gehandhabt, und kann man den Gegenstand mit einer weichen Bürste bearbeiten oder geschliffene Gegenstände auch mit dem Putzleder polieren; man erhält so vor dem Trocknen einen hohen Glanz, und ist deshalb das Bürsten nach dem Trocknen nicht mehr nötig.

Hierauf legt man den Gegenstand, mit $^2/_3$ magerem Kopallack und $^1/_3$ Terpentinöl gemischt, an, und zwar die glatten Stellen so reichlich, dass dieselben spiegelglatt werden, macht in obiger Weise einen zweiten Graphitüberzug, bringt den Gegenstand sofort zum Trocknen an einen warmen Ort; die erste Trocknung muss gut ausgeführt werden, doch dürfen die Gegenstände nicht zu heiss werden, weil der Überzug sonst grünlich wird.

Zum Schluss überzieht man den Gegenstand mit Wachsterpentin, putzt mit einem reinen Lappen ab und poliert dann mit dem Putzleder.

Schwarz-Oxyd (Stahlfarbe) nach J. Rhein.

Bis zu dem Wachsüberzuge behandelt man den Gegenstand wie vorstehend erläutert, streicht statt dessen Pariserblau, das man mit Terpentinöl abgerieben hat, ein.

Das Blau muss ab und zu mit Wachsterpentin und Terpentinöl verdünnt werden und die blaue Einlage ganz dünnflüssig sein, da dieselbe sehr ausgiebig ist.

Bronzierflüssigkeit. 10 Teile Anilinrot und 5 Teile Anilinrot werden in 100 Teilen 96prozentigem Alkohol im Wasserbade gelöst, dann nach Zusatz von 5 Teilen Benzoësäure solange (5—10 Minuten) gekocht, bis die grünliche Farbe in ein lichtes Bronzebraun übergegangen ist. Mit einem Pinsel auf Metall aufgetragen, erzeugt diese Flüssigkeit einen prachtvollen Bronzeeffekt.

Patina. Die moderne imitierte bläuliche Patina auf Lampen etc. kann leicht durch Aufstreichen einer Lackfarbe hergestellt werden, die man bereitet durch Anrühren von kohlensaurem Kupferoxyd mit möglichst hellem Spirituslack (Sandaraklack oder Schellacklösung). Grünspan in derselben Weise angewendet, giebt eine hellgrüne Patina; mit kohlensaurem Kupferoxyd gemischt, entstehen die Mitteltöne.

Schwarzfärben von Metallgegenständen, besonders von Silber, geschieht durch Einreiben derselben mit einem mit Leinölfirnis schwach gefetteten und in fein geschlemmten Graphit getauchten Lappen. Zur Nuancierung kann man dem Graphit auch rotes Eisenoxyd (Blutstein) zusetzen.

Zum Altmachen von Silber reibt man dasselbe ein mit einem Gemisch aus 6 Teilen Graphit, 1 Teil Blutstein oder rotem Ocker mittelst eines in Terpentinöl getauchten Lappens.

Metallene Gegenstände mit einem schwarzen glänzenden Überzuge zu versehen nach C. Puscher.

Man bedecke den Boden eines etwa 40—50 cm hohen, cylindrischen, gusseisernen Topfes ungefähr 2—3 cm hoch mit Steinkohlengrus, lege 4 cm höher einen Rost ein und fülle nun den übrigen Raum des Topfes mit den Gegenständen an, welche man mit dem erwähnten Überzuge versehen will. Es können hierzu Gegenstände von Eisen, Stahl, Messing, Zink, Bronze, Kupfer genommen werden. Nun schliesse man den Topf mit einem passenden Deckel und stelle denselben auf ein bereit gehaltenes Koksfeuer unter einen gut ziehenden Schlot. Anfangs verdunstet nur die in den Steinkohlen enthaltene Feuchtigkeit, bald aber tritt Verkokung ein, und es entweichen tiefbraune, zum Husten reizende Dämpfe. Nachdem der Boden des Topfes etwa $^1/_4$ Stunde einer angehenden Rotglut ausgesetzt war, welche zugleich die eingesetzten Gegenstände erhalten, ist die Verkokung der Steinkohlen zum grössten Teile vollendet. Der Topf wird nun vom Feuer entfernt und nach etwa 10 Minuten der Deckel desselben zum Abdunsten der Einlagen geöffnet, welche jetzt alle mit einem schwarzen, glänzenden Überzuge versehen sind.

Zinnerne, verzinnte oder mit einem weichen Lote gelötete Gegenstände können nach diesem Verfahren, der dabei angewendeten hohen Temperatur wegen, nicht geschwärzt werden.

Der Überzug schützt nicht nur nach angestellten Versuchen die Metallwaren vor Oxydation, sondern hält auch, da er ja bei grosser Hitze erzeugt wird, hohe Temperaturen aus; erst bei angehender Glühhitze verschwindet er, daher seine Anwendung zu Öfen und Herden, denen er zugleich ein schönes Äussere giebt. Feine Eisendrahtgegenstände, wie z. B. Siebe, sind mit einer bewunderungswürdigen Egalität dieses Überzuges bekleidet, wie sie niemals durch Anstreichen erzielt werden können. Es treten bei dieser Verkokung der Steinkohlen nicht die riechenden Theerprodukte auf, wie sie sich bei der bei Luftabschluss stattfindenden

Verkokung in den Gasanstalten zeigen, weshalb der Überzug geruchlos ist. Wird die Verkokung der Steinkohlen zu weit getrieben, so verlieren die Gegenstände ihren Glanz und werden mattschwarz; der Überzug ist dann nicht so zähe und solid.

Kleinere Artikel, wie z. B. Hacken und Ösen, erhalten diesen Überzug, wenn solche in einer Kaffeetrommel, mit kleinen Stückchen Steinkohlen gemischt, unter stetem Umdrehen solange erhitzt werden, bis sich derselbe erzeugt hat. Die Anwendung von Kolophonium statt der Steinkohle gab keine so günstigen Resultate. Grosse Bedeutung möchte dieser fast kostenlose Überzug für die Eisengusswaren haben, und jeder Industrielle wird sich leicht nach dem Mitgeteilten eine passende Einrichtung für obigen Zweck selbst konstruieren können.

Zur mechanischen Metallfärbung gehört auch das von Oudry in Auteuil bei Paris angewandte sogen. elektrometallische Bronzierungsverfahren. Dr. Hornig teilt hierüber folgendes mit:

Es werden verwendet:

1. Eine Flüssigkeit, sogenanntes Huile électrométallique, in der Hauptsache eine Lösung von Damarharz in Benzin; den verschiedenen Nummern scheint ein verschiedener Harzgehalt zu entsprechen; 2. Mennige; 3. ein rotbraunes Präparat, Minium Brun van Dyk, ein dem Blutstein nahestehender, aber noch Eisenoxydul enthaltender Stoff; 4. Cuivre galvanisé pulverisé. Oudry bemerkt, dass dieses Pulver aus galvanisch gefälltem Kupfer dargestellt sei, und leitet daraus die bedeutende Haltbarkeit der Anstriche ab. Hornig glaubt die Beständigkeit vielmehr daraus ableiten zu müssen, dass Oudry die auch an anderen Orten schon gemachten Wahrnehmungen über die grössere Beständigkeit der mit ungefärbten Metallpulvern und ohne Anwendung von Leinöl oder daraus dargestelltem Firnis erhaltenen Bronzeanstriche zur Grundlage seines Verfahrens nahm. 5. Eine Flüssigkeit, Préparation au noir liquide pour le bronce Florentin, ist die ammoniakalische Lösung eines Kupferoxydsalzes, mit Russ versetzt. Eine solche Lösung erzeugt auf Zink und Eisen leichte Kupferniederschläge, giebt auf metallischem Kupfer den Anstoss zur Oxydation und verändert demnach die Farben von Kupfer und kupferhaltenden Legierungen. Die Benutzung dieser Reaktion auf eine durch Anstrich erhaltene Kupferbronzierung betrachtet Hornig als den originellsten Teil des Oudry'schen Verfahrens. 6. Eine Flüssigkeit, Préparation au vert liquide,

pour le bronce antique, eine dunkelgelbliche Flüssigkeit mit grünem Satz (kohlensaurem Kupferoxyd), in welcher der Geruch Holzgeist erkennen lässt. Der grüne Satz wird durch Aufschütteln in der Flüssigkeit verteilt, mit einem Pinsel aufgetragen, hierauf an jenen Stellen, welche nicht damit bedeckt sein sollen, mit einem Leinenlappen abgewischt. Die zurückbleibende Schicht trocknet schnell. 7. Eine Salbe, Pâte électrométallique brune et olive, in der Hauptsache eine Pomade aus weichem Wachs und Terpentinöl, welche mit den Farbstoffen versetzt ist, die zu den Anstrichen verwendet werden. Oudry's Verfahren umfasst nun folgende Operationen: 1. Grundieren mit einem Miniumgrunde; 2. Überziehen dieses Anstrichs mit einem Anstrich aus Eisenminium; 3. Auftragen einer Lage von Kupferbronze, die mit elektrometallischem Öle zu einem dünnen Brei angemacht ist; 4. Auftragen einer zweiten Schicht von Kupferbronze, die mit dem Öle zu einem dicken Brei angemacht ist; 5. eine Bronzierung, welche entweder mit grüner Farbe oder der erwähnten ammoniakalischen Kupferlösung ausgeführt wird; 6. das Bürsten mit einer Wachspaste und 7. das Auftragen von Bronze. Nach jeder der vier ersten Operationen muss wenigstens 24 Stunden gewartet werden, damit der Anstrich die gehörige Beständigkeit erhält. Die Kosten seines Anstrichs veranschlagt Oudry auf 6—8 Frs. pro □m für einfache Arbeiten.

Dekorierung von Stanniol oder Zinnfolie.

Das Stanniol erscheint mit den mannigfaltigsten Farben versehen im Handel und findet so bemalt eine sehr ausgedehnte Verwendung zur Anfertigung von Hüllen und Kapseln zum Überkleiden von den Flaschenverschluss bildenden Korken, von Enveloppen und ähnlichen Dingen. Die Herstellung der so gefärbten Zinnfolie geschieht auf folgende Weise:

Die zu färbende Zinnfolie wird auf einer ebenen Spiegelplatte durch Wasser befestigt, so dass alle Teile eng an dem Glase haften. Darauf wird sie mit einem Achatsteine sorgfältig geglättet und mit einer gefärbten Gelatinelösung übergossen. Zur Darstellung der letzteren bedient man sich der klaren, farblosen Gelatine (Knochenleim), die in destilliertem Wasser gelöst und mit der entsprechenden auflöslichen Anilinfarbe gefärbt wird. Nach dem Übergiessen mit dieser Flüssigkeit wird die Spiegelplatte nach allen Richtungen schwach geneigt, um eine gleichmässige Verteilung zu bewirken, und dann ziemlich schnell getrocknet. Kollodium giebt einen überaus gleichmässigen und

ziemlich elastischen Überzug, der jedoch in vielen Fällen nicht sehr fest anhaftet, besonders wenn er zu dick ist, und dann als dünne Haut abgehoben werden kann. Man muss daher ein verdünntes Kollodium nehmen, die Verdünnung jedoch anderseits nicht so weit treiben, dass der Überzug nicht mehr zusammenhängend erscheint. Man erwärmt die Zinnfolie ein wenig, übergiesst sie mit der gefärbten Kollodiumlösung und lässt den Äther an der Luft verdunsten. Gewöhnlich haftet jedoch das Kollodium trotz der grössten Vorsicht nicht vollkommen, und es ist ratsam, zuerst mit ganz dünner Gelatine zu überziehen, nach dem Trocknen die Kollodiumschicht darauf zu bringen und ohne Erwärmen die Lösungsmittel verdampfen zu lassen.

Will man der auf dem Zinn befindlichen Farbe mehr Festigkeit geben, so kann man den Überzug nachträglich mit farblosen Weingeistlacken überstreichen, zu welchem Zwecke sich, besonders bei der Anwendung von Kollodium, die photographischen Negativlacke (weingeistige Schellacklösungen) eignen. Anstatt des Kollodiums sind auch die entsprechend gefärbten Celluloidlösungen (Zapon, Brassolin) sehr zu empfehlen. Zum Färben des Kollodiums, sowie der Firnisse dient mit bestem Erfolge auch das Alcannin.

Bronzieren des Gusseisens nach E. F. Dürre.

Man giebt einen Grundanstrich mit Ferrocyankupfer, das durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit gelbem Blutlaugensalze erhalten wird. Das Gusseisen wird vorher gut gebeizt und das trockene Ferrocyankupfer, mit Leinöl angerieben, aufgetragen. Bevor noch der Anstrich getrocknet ist, wird mit einem Haarpinsel das Bronzepulver, am besten Kupferpulver, aufgetragen und mit eigenen Polierinstrumenten verrieben. Man erhält so einen rotbraunen Überzug mit kupferroten Lichtern und Reflexen, die vorsichtig verteilt werden müssen, um einen schönen Effekt zu geben. Nachdem das Ganze vollkommen trocken geworden ist, wird die Fläche abgewaschen und kann dann noch zu verschiedenen Färbungen benützt werden. Behandlung mit Schwefelalkalien ergiebt olivengrüne schwärzliche Färbungen, die den Effekt japanischer Bronzen nachahmen.

Über Anstrich und Bemalung des Eisens, besonders Gusseisens, nach Prof. Dürre.

Das Überziehen von Gusswaren mit Ölfarben, Firnissen etc. hat einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht und ist von

dem allgemeinen Aufschwunge der bautechnischen Malerei nicht unberührt geblieben. Bekanntlich werden alle möglichen und (ästhetisch gesprochen) unmöglichen Überzüge auf jedem beliebigen Material durch die gewerbliche Malerei hergestellt; die Nachahmung des Effektes verschiedener Baumaterialien und Überzüge leistet das Äusserste. Man sieht, dass Pariser und Brüsseler Dekorateure jede Unterlage, sei sie Brett oder Putz, in Perlmutter und Parellen, in Tapete und Goblin, in Metall- und Holzüberzug kostbarsten Ansehens verwandeln können, ganz abgesehen von der meisterhaften Darstellung enkaustisch, al fresco und in gewöhnlicher Kalkmalerei ausgeführter Wandüberzüge.

Von allem, was auf Täuschung ausgeht, ist nichts für die Behandlung des Gusseisens zu gebrauchen, denn die Verwendung desselben zu baulichen, wie dekorativen Zwecken beruht meist auf seiner bedeutenden Festigkeit, und sie muss ausgesprochen werden in der Dimensionierung; dadurch erhalten die gusseisernen Gegenstände, besonders wenn sie mit schmiedeeisernen Teilen kombiniert werden, eine Schlankheit und Freiheit der Gestaltung, die niemals zur Verwechselung mit Holz oder Stein führen kann.

Man kommt dadurch von selbst zu dem weiteren Schluss, dass Holz- oder Steinmalerei auf Gusseisen unpassend erscheinen muss, während sie auf Holzkonstruktion, bezw. auf Mörtel- und Kalkwänden eine gewisse Berechtigung haben kann (doch nur da, wo die vorhandenen Mittel die Anwendung von Stein- oder Holztäfelungen nicht gestatten).

Praktisch und ästhetisch berechtigt sind für die Gusseisenkonstruktion deshalb alle einfachen Farben, welche darauf hinweisen, dass man es mit Metallkonstruktionen zu thun hat. Man kann die Farben eines Stückes oder eines zusammenhängenden Baugliedes derart abschattieren, dass die Formwandlungen etwas gehoben werden; man muss aber auf das Strengste jedes Muster vermeiden, das mit der Form des Gegenstandes keinen Zusammenhang bietet. Bei engerer Verbindung der Gusswaren mit der Architektur, ein meist zutreffendes Verhältnis, ist die spezielle Behandlung der Metalloberfläche den Rücksichten auf die koloristische Wirkung der Architektur unterworfen; dennoch ist hierbei nicht zu versäumen, durch eigentümliche Effekte das Metall zur augenfälligen Unterscheidung von Holz und Stein zu bringen.

Zur Orientierung über die koloristische Behandlung der Architektur ist der Artikel „Peinture“ in Viollet-le-Duc's berühmtem „Wörterbuch der französischen Architektur des Mittelalters“ zu

empfehlen. Der erfahrene Verfasser giebt in den scharfsinnigen Diskussionen über Kontraste, Vermittelungsfarben, über die Wirkung der Vergoldung so viele Winke, dass seine Mitteilungen die Behandlung der Anstriche und Bemalungen sehr erleichtern und unterstützen können. Sie behandeln vorzugsweise die bei Flächenbemalungen vorkommende Nebeneinanderstellung der Farben; sie sind aber dennoch anwendbar auf metallene, speziell eiserne Bauglieder, weil deren Färbung auch nicht ohne Kontrast mit den anschliessenden Teilen eines Baues sein kann und es darauf ankommt, zwischen den Wirkungen beider das richtige Verhältnis zu finden.

Es muss ferner bei vielgliedrigen oder räumlich bedeutenden Metallkonstruktionen durch verschiedene Bemalung von Einzelteilen der Konstruktionen vielfach die Wirkung gesteigert werden; dann müssen, wie es weiter unten an einem Beispiel gezeigt ist, zwischen den Farbentönen der Einzelteile bestimmte Verhältnisse innerhalb einer gleichen Farbenfolge („Tonalität“ sagt Violett-le-Duc) eintreten. Alle lebhaften Kontraste sind dabei zu vermeiden, es dürfen Farben, die, aneinanderstossend, widerlich wirken, z. B. manche blauen und grünen, roten und gelben Töne, nie unvermittelt neben einander stehen. Dann müssen alle Farben gebrochen, d. h. gemässigt in ihrer Einzelwirkung, benutzt werden; sie müssen, wie der einzelne Wollfaden des thibetanischen Shawls oder der türkischen Teppiche und Decken, trübe und selbst etwas schmutzig aussehen. Nur im unmittelbaren Gegensatz zu einander sollen sie den Eindruck lebhafter Farben hervorrufen, ohne das Auge zu ermüden und zu belästigen. Wie weit entfernt unsere meisten Bemalungen von dieser Wirkung sind, darüber ist von Viollet-le-Duc ebenfalls Merkwürdiges zu lesen und zu beachten.

Die Wahl der Farben wird in Rücksicht auf den Zweck und die Verwendung des betreffenden Objekts zu geschehen haben; es ist erwähnt worden, dass in bestimmten Fällen tektonischer Verbindung die Behandlung der Architektur massgebend werden muss.

Trotzdem, dass ein guter Geschmack, nicht eine bestimmte Vorschrift oder ein Gesetz, die Farbe zu wählen hat, die den im Hinblick auf Form, Umgebung und Gebrauch des Gussstückes gewünschten Eindruck machen soll, kann man doch eine gewisse Grenze ziehen zwischen glücklichen und zwischen nicht gut anwendbaren, schlecht aussehenden Färbungen.

Man kann dreist behaupten, dass eine jede Farbe, welche sich auf einer reinen Metallfläche unter den verschiedenartigsten Einflüssen durch chemische Veränderungen der metallischen Substanz hervorrufen lässt, auch als Pigment eines besonderen Überzuges besser aussehen wird, als eine Farbe, die in gar keinem natürlichen Zusammenhange zum betreffenden Metall steht. Es wären hiernach die Metalloxyde, manche andere einfache Metallverbindungen und einzelne (unlösliche) Metallsalze als die farbigen Bestandteile der schützenden Überzüge zu verwenden; glücklicherweise sind die schönsten und dauerhaftesten Malerfarben Metallfarben, die nur einer gewissen Stimmung bedürfen, um ohne weiteres als Anstrichfarben verwendet werden zu können.

Untersucht man die „Farbenfamilie“ des Gusseisens näher, so hat man zunächst eine Farbenreihe, die, von der klaren, gelben Rostfarbe ausgehend, durch alle Stadien des Braun hindurchläuft und mit einem dunkeln Braunschwarz abschliesst. Eine weitere Farbenreihe, von der grellen Farbe des roten Ockers ausgehend, zieht sich durch alle Nuancen des Rotbraun in das blauschillernde Schwarz mancher Roteisensteine (Blutstein). Neben diesen beiden Reihen sind violettbraune, graue bis neutral schwarze Farbentöne denkbar, selbst grünliche oder bläuliche Farben, manchen natürlich vorkommenden Eisenverbindungen entsprechend, und schliesslich kann noch ein Heer von Kombinationen dieser selbständigen Farben untereinander, oder mit weiss und grau getönt, zur Anwendung kommen.

Die meisten dieser Farben zählen Eisenverbindungen zu ihren Bestandteilen, sind überwiegend sehr haltbar herzustellen und lassen sich mit den üblichen und notwendigen Bindemitteln gut vereinigen; die zum Brechen der lebhaften Farben und zum Abtönen notwendigen weissen und grauen Farben liefern das Blei und Zink in wünschenswerter Beschaffenheit.

Eine eigentümliche Malerei, die bei Eisen noch wenig im Grossen vorkommt, ist das Bemalen von lebhaften Metallüberzügen; man überzieht das Metall in später zu beschreibender Weise mit einem Metallüberzug von meist gelber und weisser Farbe (Gold, Bronze, Silber, Zink, Zinn etc.) und überlasiert diese zunächst blank abgeriebene, selbst polierte Metallhaut mit einem transparenten Pigment, das man aus den später besonders auszuführenden, durchsichtigen Farben kombiniert. Man giebt den farbigen Überzügen durch eine solche Metallunterlage ein verstecktes Feuer, das oft sehr gute Effekte macht.

Nicht allein als Unterlage, auch als Teil der Dekoration kann ein Metallüberzug mit der Malerei kombiniert werden, wie später erläutert werden soll. Auch einzelne blank geschliffene Flächen kontrastieren und vermitteln je nach Bedürfnis; nur muss wegen der geringen Oberflächenausdehnungen immer mit einer gewissen Vorsicht vorgegangen werden, um keine Unruhe in den Effekt zu bringen.

Wie schon gelegentlich der Bemerkungen Viollet-le-Duc's angedeutet, verlangen einzelne Teile der Metalloberfläche verschiedene Behandlungsweise. Man kann Geländerstäbe, Pfosten, Säulen, Brunnenstöcke in ihren schlanken und glatten Teilen nicht ebenso anstreichen, wie in den massiveren und verzierten. Man muss den unteren Teilen eine andere, der Nachbarschaft der Grundfläche entsprechende Farbe geben, als den oberen ins Freie ragenden Teilen. Gold- und Silberstreifen und -Punkte, blank gelassene, schmale Flächenstücke müssen an den betreffenden Stellen das Kolorit unterbrechen, verschiedene Farben vermitteln, Effekte steigern.

Meisterhaft behandelt ist z. B. das hohe Umwährungsgitter des Volksgartens und des Hofgartens in Wien, rechts und links vom Burgthor; das Gitter, in Blansko gegossen, besteht aus kräftigen Rundstangen, welche oben breit ausgeschnittene, vergoldete Hellebardenspitzen tragen und unten aus reich ornamentierten Pfosten hervorgehen. Die Farbe dieser unteren Teile des Gitters ist rotbraun mit einem Stiche ins Kupferrote und Violette, während die der Stangen grünlichbraun erscheint; beide Töne laufen ineinander über und werden durch entsprechende Bronzierung in ihrem Effekt gesteigert.

Anders ist es, wenn Gitter oder Geländer in ihrem Muster aus sich kreuzenden oder in irgend einer Art verbundenen Stäben bestehen; dann kann das Aussehen des fertigen Gusses nur gewinnen, wenn man die verschiedenen Stäbe, die das Muster bilden, verschieden, in leicht kontrastierenden, doch gebrochenen Farben bemalt. Die Ornamentierung erhält dadurch eine Tiefe, welche das blosse Relief ihr nicht geben konnte. Das bewährt sich besonders bei verzierten Platten, wie sie im Ofen- und Kaminbau für das Innere der Wohnungen angewendet werden. Der Natur der Sache nach kann diese Klasse der Gusswaren nur schwache, namentlich nur solche Reliefs tragen, die sich einfach abformen lassen; um nun das Aussehen der Flächen zu beleben, hat man die Flächen gebrochen, einen Teil vertieft gemacht, mit Streifen

und Leisten umgeben, innerhalb des so entstandenen Rahmens guillochiert und auf diesem gemusterten Grunde schlanke und feine, oder gedrungene und flache Verzierungen angebracht. Behandelt man nunmehr bei der Bemalung unter Zuhilfenahme von Bronzierung und Vergoldung die ganze Ware so, dass die vertieften Teile zurücktreten, die Reliefs und die rahmenartigen Teile mehr vorzuspringen scheinen, so macht das Ganze den energischen Eindruck einer kräftigen, bildnerischen Behandlung. Gesteigert wird auch hier der Effekt durch Einlegen geschliffener, blankgelassener Flächenteile zwischen bemalte und vergoldete resp. versilberte Partien.

Um einen Begriff von der Verschiedenartigkeit zu erlangen, die mit einfachen Mitteln sich erzielen lässt, mag einiges über die bloss bildnerische Ornamentierung solcher Gegenstände folgen, wie sie die Giessereien von Nordfrankreich und Belgien betreiben und wie sie mit sehr viel Geschmack von Lauchhammer auch in Deutschland eingebürgert worden ist.

Flächen, welche glattgeschliffen und teils in natürlicher Metallfarbe, teils geschwärzt oder angelaufen gelassen werden sollen, verziert man zur Belebung des einförmigen Aussehens mit eingegrabenen nielloartig gefüllten oder vergoldeten Linien und schmalen Ornamenten, die, vom Rand der Flächen an den Ecken ausgehend, allmählich nach der Spitze zu verlaufen und enden müssen. Die sogen. Kaminvorhänge bieten die beste Gelegenheit, derartige Flächenbehandlungen anzubringen.

Eine andere Flächendekoration ist die, dass man Arabesken, Linienverzierungen, Netze als flache glatte Leisten auf einem durch Linienreliefs oder Körnung glatt gemachten Grund ausbildet; die Verzierungen werden abgeschliffen, blank gelassen und der matte Grund mit irgend einer Farbe bedeckt, sodass das Ganze den Eindruck eines durchbrochenen, vor irgend einer mattgefärbten Fläche stehenden polierten Gitterwerkes macht. Grössere Felderstücke, welche nachher in blankgeschliffenen oder vergoldeten Rahmen eingelassen und zusammengestellt werden, lassen sich sehr gut in dieser Weise dekorieren. Die Zahl der Beispiele liesse sich vermehren, doch genügen diese angeführten vollkommen, die mit einfachsten Mitteln erreichten Effekte zu beurteilen.

Die technische Herstellung der Farbenanstriche lässt sich aus folgendem so deutlich ersehen, als es aus einer Beschreibung möglich ist; die Bedingungen, denen ein vollkommener Anstrich

zu genügen hat, sind Feinheit, vollkommene Bedeckung und möglichst Adhäsion und Haltbarkeit. Die anzuwendenden Farbstoffe sind zweierlei Art. Die Farben der einen Gruppe haben die Eigenschaft, in einer oder zwei Lagen eine beliebige Oberfläche vollkommen zu decken, d. h. ihr Aussehen vollständig zu verstecken. Man nennt solche Farben positive oder Deckfarben. Die Glieder einer andern, weit weniger bedeutenden Gruppe sind, oft selbst in dicken Lagen, vollkommen transparent und lassen, auf beliebige Flächen gestrichen, deren Beschaffenheit durchscheinen; solche Farben bezeichnet man im Gegensatze zu den anderen mit der Benennung negative oder Lasurfarben. Jede Farbe der einen Klasse erfährt eine andere Zubereitung als eine Farbe der anderen Klasse.

Die Hauptfarben der technischen Malerei sind die folgenden:

Weisse Farben: Bleiweiss (Kremser Weiss) und Zinkweiss (Deckfarben).

Blaue Farben: Kobaltblau (Deckfarbe), Ultramarin, Pariser Blau, Berliner Blau, Indigo (sämtlich Lasurfarben).

Braune Farben: Van Dykbraun, Rotbraun (Ocker), Sammetbraun (Ocker), rohe Sienna, gebrannte Sienna, rohe Umbra, gebrannte Umbra, Kasseler Braun (sämtlich Deckfarben), brauner Krapplack (Lasurfarbe).

Gelbe Farben: Kadmiumgelb, Neapelgelb, Chromgelb (Deckfarben), Indischgelb (Lasurfarbe), gelber Ocker (Deckfarbe).

Grüne Farben: Grüner Zinnober, grüner Ultramarin, Smaragdgrün (Deckfarben), Saftgrün (Lasurfarbe), grüne Erde (Deckfarbe).

Rote Farben: Carmin und Krapplack (Lasurfarben), Indisch-Rot, Venetianer-Rot, Eisenmennige, roter Ocker, Zinnober, Mennige (Deckfarben.)

Schwarze Farben: Beinschwarz, Russschwarz, Rebenschwarz (Deckfarben).

Als Anhang der Farben sind einige schwarze Lacke zu erwähnen, die, schon fertig präpariert, in flüssiger Form zu haben sind. Dahin gehören: Japanesischer Lack, Pontipoollack, Maskenlack.

Die Farben selbst werden teils als trockenes Pulver, teils bereits angerieben und flüssig verkauft; bei umfänglichen, technischen Malereien zieht man es vor, die Farben selbst genau zu präparieren, und verreibt sie auf Platten mit Lauferstein. Die Flüssigkeiten, welche zur Bindung der Farben dienen, sind

Terpentinöl, Leinöl gewöhnlicher Beschaffenheit oder eingekocht und Kopalfirnis, ordinär oder gebleicht. Grundbedingung der Farbenbereitung ist feinstes Verreiben; dies wird erzielt durch wiederholtes Bearbeiten der Farbe (mit dem Bindemittel) auf einer 50—60 cm grossen Reibplatte von Marmor oder Glas mittelst eines runden Laufers von wenigstens 7—8 cm Durchmesser und 15—16 cm Höhe bei wesentlich kegelförmiger Gestalt.

Da sich die gröberen Teile des Farbengemenges leicht zur Seite schieben, so ist es notwendig, sie von Zeit zu Zeit wieder unter den Läufer und auch nach vollendetem Verreiben von der Plattenoberfläche herunterzubringen.

Dazu bedient man sich eines biegsamen, schräg abgeschnittenen Messers von Horn oder federndem Stahl, des Spatels (oft auch Spachtel genannt), der 15—16 cm lang, am Handgriff konisch, am andern Ende aber so dünn und schwank als möglich sein muss, um die Platte gut abkratzen zu können.

Zum Mischen bereits vorbereiteter Farben leistet der Spatel ebenfalls ausgezeichnete Dienste; man mischt, indem man die Farben zusammenstreicht, mit der Spatelfläche plattdrückt, wieder zusammenkratzt, wieder platt auseinanderstreicht, bis keinerlei Streifungen auf dem Farbenkuchen mehr zu sehen sind, sondern eine Nuance sich zu erkennen giebt.

Während man die Deckfarben mit einer Mischung aus gleichen Teilen eingekochten Leinöls und Terpentinöls zu einem möglichst steifen Teig verreibt, benutzt man zum ersten Anreiben der Lasurfarben nur Terpentinöl und hebt die so dargestellten Farbenteige in möglichst reinen, metallenen Gefässen auf. Zum Schutze schüttet man auf die Deckfarben eine 3—4 cm starke Schicht Wasser, während man die Lasurfarben besser mit klarem Terpentinöl bedeckt.

Die zur Ausführung der Bemalung brauchbaren Pinsel sind, ausser den Borstenpinseln, die nur für derbe Striche anwendbar erscheinen, Pinsel von Dachs-, Marder-, Iltis- und selbst Wieselhaaren. Die Wahl richtet sich nach der Arbeit selbst, und es kann eine Haarsorte zu schwach für eine Malerei sein, welche für eine andere schon zu stark und borstig gefunden wird; die Erfahrung leitet hier am besten, und die Gewissenhaftigkeit verhütet die Benutzung schlechter oder minder geeigneter Geräte. Ehe man an die Ausführung der Bemalung geht, ist zur Erzielung einer dauerhaften und korrekten Arbeit die Herstellung einer geeigneten Metallfläche von der grössten Wichtigkeit. Es darf

auf der mit Farbe zu bedeckenden Fläche keine Spur begonnener Oxydation, kein Rostpunkt, geschweige Rostflecken erscheinen, vielmehr muss eine metallglänzende Aussenfläche hervorgerufen, und auch die mattgraue oder bunt angelaufene Gusshaut entfernt werden.

Man wendet im allgemeinen bei der Metallbemalung zwei Methoden an, um reine Metallflächen hervorzubringen; entweder reibt man die ganze Fläche mit Bimstein ab und hilft bei ornamentierten Sachen mit Putzfeilen, Drahtbürsten etc. nach, oder man beizt die zu bemalende Ware in schwacher Säure, gewöhnlich Schwefelsäure, um eine blanke Fläche zu erhalten. (Siehe auch Seite 29.)

Jedes dieser beiden Verfahren hat seine Vorzüge und seine Nachteile. Das erstere hat den Vorzug, vollkommen trocken ausführbar zu sein, giebt aber Striche und Kratzer, die bei ganz feinen Sachen eine vollkommene Ziselierarbeit notwendig machen; das andere Verfahren greift besonders die Gusseisenflächen nur dann gleichmässig an, wenn das Korn des Gusseisens und die Verteilung des Graphits gleichmässig sind. Das rasche Trocknen der mit Säure gebeizten Sachen ist ebenfalls schwer ausführbar und nie, ohne einen Hauch von Oxydation auf dem Gusseisen zurückzulassen.

Für Massenfabrikation von Artikeln mit relativ grosser Oberfläche, die eine saubere Oberfläche haben sollen, zieht man dennoch das Beizen vor, weil es Handarbeit erspart und weil eine grössere Fabrikation auch die Anwendung energischer Trocknung der gebeizten und abgewaschenen Gegenstände erlaubt.

Oft kombiniert man beide Methoden, indem man zuerst beizt und dann die durch Waschen und Trocknen von der Beize befreiten Gegenstände nochmals mit Bimstein abreibt.

Wenn die Gusswaren, die durch Bemalen verziert werden sollen, aus hartem Roheisen bestehen, wie man es für ornamentierten und Kunstguss vielfach der Leichtflüssigkeit wegen anwendet, so muss dem Blankmachen, wie jeder anderen mechanischen Behandlungsweise der Oberfläche, ein Ausglühen oder Tempern vorhergehen. Man packt zu dem Behufe die harten Gusswaren in feingepulvertes Eisenerz und glüht sie in Muffelöfen oder in Flammenfeuerungen langsam durch, in der Art, wie man den schmiedbaren Guss fabriziert. Die geglühten Produkte sind, während sie sich vorher nicht angreifen liessen, nunmehr

ganz weich geworden und bieten bei dem Ziselieren und Bearbeiten nicht mehr Schwierigkeiten als Schmiedeeisen oder weicher Stahl.

Die einzige Klippe dieses Verfahrens ist das Schiefwerden, das Werfen der so getemperten Gusswaren; doch tritt dies nur bei ungleichmässiger Verpackung ein oder bei einseitiger Hitze im Temperofen.

Die Oberfläche der getemperten Gusswaren ist stets rauher als die der rohen und harten Gusswaren; ein gründliches Abputzen und Abreiben ist durchaus nötig. Deshalb tempert man, abgesehen vom schmiedbaren Guss, in der Regel nur Kunstgüsse, die über und über ziseliert und nachgearbeitet werden. Eine Beize, welche man nach dem Abputzen der Tempermasse verwendet, leistet hierbei auch gute Dienste; sie wird indes nicht allzu häufig gebraucht.

Die geschilderten Vorbereitungen der Gusswaren gelten auch für die übrigen Verzierungsmethoden und Überzüge und verlaufen für selbige im einzelnen auch in ganz ähnlicher Weise.

Sobald die Gegenstände der Bemalung fertig vorbereitet sind, werden sie mit der ersten Farbenschicht bedeckt, die unter besonderen Vorsichtsmassregeln hergestellt werden muss, um allen Bedingungen zu genügen.

Da man jede Deckfarbe wählen kann, und da man den späteren Fertigstrich jedenfalls dabei berücksichtigen muss, so ist es gut, die Deckfarbe zu nehmen, welche der später darauf zu streichenden Lasurfarbe keinen Eintrag thut, sondern deren Wirkung steigert. Man hat hierbei die Erfahrung gemacht, dass es gut ist, einem später in dunkeln oder in gebrochenen ruhigen Farben erfolgenden Überstrich eine lebhafte Unterlage zu geben, weil dadurch dem allmählichen Mattwerden des der Luft und allen möglichen Einwirkungen ausgesetzten äusseren Überzuges wirksam entgegengearbeitet wird. Ohne sich in die technischen Geheimnisse der solche Kunstgriffe vielfach gebrauchenden Ölmalerei zu verlieren, kann man doch für die Metallbemalung von solchen Erfahrungen Nutzen ziehen. Schon der gewöhnlichste Anstreicher, der ein eisernes Gitter schwarz oder dunkelgrün anzustreichen hat, untermalt den Fertigstrich mit einer dicht und genau aufgelegten lebhafteren braunroten oder rotgelben Farbe. Eine mit Maserierung zu bedeckende Thür oder Täfelung wird mit einer lebhaften gelbbraunen Grundfarbe

gestrichen und darauf dann die dunkle Lasurfarbe gelegt, in der die Maserzeichnungen des Holzes erscheinen sollen.

Der erste Strich soll aber noch anderen Anforderungen genügen; er soll die Metallfläche dicht und vollkommen und gleichmässig bedecken, ohne verlaufene und suppige Stellen, Pinselstriche und andere Fehler zu zeigen. Um dies hervorzubringen, muss der erste Strich dünn, d. h. keinen starken Überzug gebend, aber mit sehr steifer Farbe und dem Minimum von Bindemitteln ausgeführt werden. Man mischt von der steifgeriebenen Deckfarbe eine bestimmte Menge mit einer nach der Jahreszeit und der Witterung wechselnden Quantität Kopalfirnis No. 1 und stellt damit den ersten Strich her. Dabei bemerkt man ein verschiedenes Verhalten der Deckfarben in Bezug auf das Deckvermögen, die Deckkraft.

Alle reinen Metalloxyde, besonders die schweren Metalle, demnächst einfache Metallverbindungen, dann Hydrate, Karbonate und andere Metallsalze eignen sich zu derartigen dichten Untermalungen; darunter sind wieder die beständigeren, d. h. die, welche sich verschiedenen Einflüssen gegenüber widerstandsfähig zeigen, vorzuziehen. Es bleiben von den in der früher gegebenen Farbenreihe mitgeteilten Tönen und Nuancen als Untermalung besonders zu empfehlen:

Braune Farben: Rotbraun und sammetbraun Ocker, denen mit Bleiweiss oder Zinkweiss etwas mehr Körper zu geben ist.

Gelbe Farben: Kadmiumgelb, Neapelgelb und Chromgelb, alle drei sehr stark deckende Farben, von denen das Kadmiumgelb das stärkste Feuer, aber auch den höchsten Preis besitzt, das Neapelgelb leicht weiss und kalkig wird, so dass nur das Chromgelb übrig bleibt, welches durch Beimischung einer roten Farbe etwas lebhafter gemacht werden kann.

Grüne Farben: Smaragdgrün, ein Kupferpräparat von sehr lebhafter, etwas giftig aussehender Farbe, die man mit Ocker dämpfen kann. Grüner Zinnober und Ultramarin sind teuer, grüne Erde zu unscheinbar und nicht deckend genug.

Rote Farben: Indischrot, Venetianerrot, alle roten Ocker, besonders aber die sogen. Eisenmennige, der Zinnober und die echten Mennige. Die letztgenannte Farbe giebt die haltbarsten Untermalungen und hat nur den Fehler, etwas teuer zu sein. Aus diesem Grunde hat die Eisenmennige, ein gepulverter, geglühter Roteisenstein, sehr rasch Eingang gefunden, obwohl sie nicht ganz dasselbe leistet, wie die echte Bleimennige.

Schwarz nimmt man nie zum Grundieren, dagegen wendet man vielfach grau als Grundfarbe an, um darauf das reine Zinkgrau, auch Diamantfarbe genannt, zu malen.

Noch ist zu bemerken, dass der erste Strich nach dem Trocknen einen gleichmässigen Glanz haben muss, und dass die Farbe nicht, wie man sagt, einschlagen und trübe werden darf. Dazu ist ein bestimmter Zeitraum der Erhärtung notwendig, welche nur bei genügender Menge des Bindemittels eintreten kann, bei überschüssigem Bindemittel aber einen spiegelnden, nicht angenehmen Grad des Glanzes neben anderen Unzuträglichkeiten hervorruft. Ist das zu bemalende Objekt aus einer porösen Substanz, so schluckt dieselbe das Öl der Farbe leicht ein; der Anstrich wird blind und erhält ein erdiges mattes Aussehen, unter dem auch die Farbe selbst leidet. Bei Metallen kommt die Porösität in dem Masse, dass die Bemalung darunter litte, nicht vor, selbst das grobkörnigste graue Roheisen braucht keineswegs erst mit Öl oder sonst einem Bindemittel der Farbe getränkt zu werden, wie Holz, Stein, Cement etc. Die geringe Porösität dagegen, die sich nachweisen lässt, dient zur besseren Haltbarkeit der Farbe, und man vergrössert dieselbe durch Erwärmen der Metallgegenstände unmittelbar vor dem Anstrich.

Dieses Verfahren empfiehlt sich besonders für dünne und dunkle Farbenüberzüge, in der Art, wie man sie auf durchbrochenen Ofenmänteln, Ofenrohren, Kaminteilen anbringt; dieselben sind allerdings weniger Ölfarben, als vorwiegend Lacke und Firnisse, die mehr Striche bedürfen, wenn der Grund auch schon 3—4 mal angelegt worden war.

Ist die Metallfläche mit einem Strich versehen, so trocknet man diesen Überzug zunächst sehr sorgfältig und giebt dann den zweiten Strich derselben Farbe, um vollkommen zu decken. Gut ist es, das Trocknen bei einer Temperatur von 35—40° C. vornehmen zu können; bei grossen, im Freien stehenden Metallkonstruktionen muss man sich begnügen, stückweise vorzurücken und das Trocknen der Sonne, überhaupt den Witterungseinflüssen zu überlassen. Die Beschaffenheit des Anstrichs ist dann aber auch nicht so gut, und nur die Grösse der Objekte lässt leicht darüber hinwegsehen.

Der letzte Strich kann als Ölstrich, aber auch als Firnis behandelt werden, und es gelten dafür dieselben Vorschriften, welche bei der Herstellung lackierter Eisenblechwaren, Zinkguss-Ornamente u. s. w. beobachtet werden müssen.

Für die meisten Fälle kommt man bei dem Gusseisen mit zwei Strichen aus, von denen der unterste etwas deckender sein muss, als der oberste, der eher etwas flotter gestrichen werden kann und lackartig aussehen darf.

Bei kleinen Objekten werden über geschliffenem, durch Massigkeit der Farbe leuchtend wirkendem Unterstrich mit gebrochenen und auch mit lebhafteren Lasurfarben Nuancierungen und Abschattierungen aller Art vorgenommen. Allerdings wird diese Methode vielfach mit der Dekoration durch Bronzepulver verschiedenster Färbung kombiniert und seltener allein und für sich angewendet; das Verfahren bleibt aber wesentlich das gleiche, ob Bronzierung hinzutritt oder nicht.

Schlusswort.

Aus der grossen Mannigfaltigkeit der dem Techniker behufs der Metallfärbung zu Gebote stehenden Mittel ergiebt sich demjenigen, welcher sich berufsmässig der Metallfärbung widmet, eine reiche Auswahl in Farben, welche er den verschiedenen Metallen geben kann. Kann demnach einerseits schon mit den vorhandenen, hier niedergelegten Methoden eine grosse Reihe von Farbennuancen hervorgebracht werden, so ist es anderseits dem Praktiker möglich, durch Kombination von Methoden weitere Nuancen zu erzielen, durch geeignete Nachbehandlung, durch Änderung der Legierungsverhältnisse u. s. w. neue Färbungen hervorzubringen.

Wir wiederholen, dass man, wo nur immer die chemische Metallfärbung anwendbar ist, stets diese und nicht die mechanische Metallfärbung wählen soll, besonders, wo es sich um einen Kunstgegenstand handelt; dass man auf die fehlerlose Beschaffenheit der Metalloberfläche und deren Reinigung behufs der Metallfärbung grossen Fleiss verwenden soll, und dass man nicht glauben möge, durch den Besitz vieler Vorschriften zur Metallfärbung auch gleich damit befähigt zu sein, dieselben brauchbar auszuführen; denn es gehört dazu auch viele Übung und eigenes Können, welches man sich eben durch Beschreibung etc. allein nicht aneignen kann, sondern nur durch ein Erlernen, Probieren und Beobachten. Deshalb raten wir auch jedem, welcher ein Objekt mittelst einer neuen Färbemethode, die er liest, färben will, die Färbung zuerst an einem Probestück des gleichen Metalls einigemale auszuführen, um sich in die Art der Färbung einzuüben.

Sachregister.





Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.





